







Geschlossen am 11. Januar 1907.

1907. No. 1.

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 75.

ERSTES HEFT.



LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

# Inhalt.

Seite

Jul. Obermiller: Der Benzolkern, seine Reaktionsfähigkeit und die Valenzstärke seiner Substituenten und des Kohlenstoffs . . 1

P. Petrenko-Kritschenko: Über den Einfluß der cyklischen Bindung auf die Reaktionsfähigkeit . . . . . . . . . . 61



Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. **Ernst von Meyer**, Dresden, Lessingstr. 6.

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 183.

LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

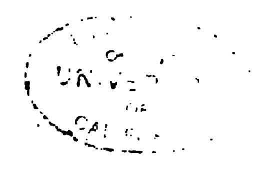
NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 75.



LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 183.

LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 75.

LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# Inhalt
## des fünfundsiebzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

### Erstes Heft.

(11. Januar 1907.)


Seite

Jul. Obermiller: Der Benzolkern, seine Reaktionsfähigkeit und die Valenzstärke seiner Substituenten und des Kohlenstoffs . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1

P. Petrenko-Kritschenko: Über den Einfluß der cyclischen Bindung auf die Reaktionsfähigkeit . . . . . 61


### Zweites Heft.

(31. Januar 1907.)


Alex. Naumann, Wilh. Müller und Ed. Lantelme: Hydrolyse von Natriumphenolat . . . . . . . . . . 65

**Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.**

Otto Fischer: Über die Tautomeriefrage bei den Benzimidazolen . . . . . . . . . . . . . . . . . . 88

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.**

68. R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen . 94

Seite

**Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.**

A. Gutbier und F. Flury: Die Stellung des Tellurs im periodischen System der Elemente . . . . . 99

H. Finger: Über Abkömmlinge des Cyanurs. (Vorläufige Mitteilung) . . . . . . . . . . . . . . . . 103

## Drittes Heft.

(16. Februar 1907.)

Arthur Michael: Die van't Hoff-Wislicenussche Konfigurationslehre . . . . . . . . . . . . . . . 105

**Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.**

M. Busch und Eduard Meussdörffer: Über die Einwirkung von Mono- und Dichloressigsäure auf primäre Hydrazine. Beiträge zur Kenntnis der Hinderung chemischer Reaktionen . . . . . . . . . 121

J. Kondakow und J. Schindelmeiser: Synthetisches und natürliches Phellandren . . . . . . . . . . . . 141

Alex. Naumann, Ludwig Moeser und Ernst Lindenbaum: Vanadinpentoxyd als Oxydationsbeschleuniger . 146

## Viertes Heft.

(26. Februar 1907.)

**Aus dem chemischen Laboratorium der Kaiserl. technischen Hochschule zu Moskau.**

L. Tschugaeff: Über den Einfluß der Ringbindung auf den Beständigkeitsgrad von Komplexverbindungen . 153

B. Holmberg: Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren. (Mitteilung II) . 169

**Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.**

LXXXIII. R. von Walther: Zur Kenntnis der Einwirkung von Bromacetophenon auf Thioharnstoffe . 187

Eug. Grandmougin und Ernst Bodmer: Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Amidoverbindungen. (Vorläufige Mitteilung) . . . . . . . . . . . . . 199

## Fünftes Heft.

(18. März 1907.)

**Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.**

LXXXIV. R. von Walther und H. Greifenhagen: Einwirkung von Bromacetophenon auf Senföle und Thiourethane . . . . . . . . . . . . . . . 201

Nic. Teclu: Zur Ermittelung von Explosionsgrenzen in Gasgemengen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 212

Nic. Teclu: Vorlesungsapparate . . . . . . . . . 224

Nic. Teclu: Laboratoriumsapparate . . . . . . . . . 234

K. Krassusky: Über die Art der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Isobutylenoxyd . . . . . . . . 238

79. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden 1907 . . . . . . . . . . . . . . . 248

## Sechstes und siebentes Heft.

(11. April 1907.)

**Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.**

Hans Th. Bucherer und Franz Seyde: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen . . . . . . . 249

**Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.**

LXXXV. A. Lottermoser: Ein Beitrag zur Darstellung von Hydro- und Organosolen der Metallsulfide . . 293

**Arbeiten aus dem chemischen Institut der tierärztlichen Hochschule zu Dresden.** Mitgeteilt von H. Kunz-Krause.

3. Hermann Kunz-Krause und Rudolf Richter: Über einige Cyclogallipharate und über das Verhalten der Cyclogallipharsäure zu Ferrichlorid . . 306

O. Kym: Einige Kondensationen mit Harnstoff; Harnstoff als ammoniakgebendes Mittel . . . . . . . . . . 323

G. Gustavson: Notiz über die Darstellung von Bromaluminium . . . . . . . . . . . . . . . 328

Seite

## Achtes und neuntes Heft.

(30. April 1907.)

Joseph Markwalder: Einwirkung von Anilin und p-Toluidin auf ω-Brompropylmethylketon. Synthese von N-phenyllierten Pyrrolin- und Pyrrolidinderivaten . . . . . 329

**Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.**

Fritz Reitzenstein und Walter Schwerdt: Über Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe und Absorptionsspektrum bei Triphenylmethanfarbstoffen . 369

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.**

69. R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen . . 416

## Zehntes und elftes Heft.

(31. Mai 1907.)

A. Kötz: Zur Kenntnis tricarbocyclischer Verbindungen. Über den Aufbau von Cyclopropancarbonsäuren. Mitbearbeitet von A. Kempe und J. Sielisch. (Dritte Abhandlung) . . . . . . . . . . . . . 433

A. J. van Schermbeck: Über Humussäuren . . . . . 517

A. E. Tschitschibabin: Über das Diphenyl-γ-pyridylcarbinol 526

## Zwölftes Heft.

(14. Juni 1907.)

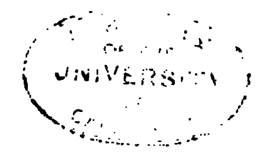
J. Kondakow und J. Schindelmeiser: Über Bornyl- und Fenchylderivate . . . . . . . . . . . . . . . 529

J. Kondakow: Isofenchylalkohol und seine Derivate . . . 539

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.**

70. Ernst Mohr: Welche Substanzen enthalten eine leicht lösbare, einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung? 549

O. Bütschli: Über Gaylussit und ein zweites Doppelsalz von Calcium- und Natriumcarbonat . . . . . . . . 556



# Der Benzolkern, seine Reaktionsfähigkeit und die Valenzstärke seiner Substituenten und des Kohlenstoffs;

von

**Jul. Obermiller.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie der technischen Hochschule zu Stuttgart.)

## Orientierende Einflüsse im Benzolkern.

Wenn man in einen substituierten Benzolring weitere Substituenten einführt, so findet man, daß die Natur der schon vorhandenen Substituenten von großem Einfluß auf den Ort der weiteren Substitutionen ist. Dieser Einfluß, der von solchen am Benzolkern befindlichen Substituenten ausgeht, ist ein sogenannter „orientierender Einfluß".

Wenn man einen solchen Einfluß der verschiedensten Substituenten näher untersucht — es eignen sich natürlich nur monosubstituierte Benzole hierzu — so findet man, daß jeder Substituent einen Einfluß ausübt, und daß dieser Einfluß der verschiedenen Substituenten von verschiedener Art, und von verschiedener Stärke ist.

Was die Verschiedenheit der Art dieses Einflusses anbetrifft, so ist dieser enweder ortho- und para-orientierend, wobei jedoch im allgemeinen von dem neu eintretenden Substituenten die para-Stellung bevorzugt wird, oder dieser Einfluß ist meta-orientierend.

Absolut einheitlich orientierend ist jedoch dieser Einfluß wohl niemals; es werden stets, besonders bei veränderten Reaktionsbedingungen, in untergeordnetem Maße auch die anderen möglichen Substitutionen erfolgen.

Eine große Anzahl von Einzelbeobachtungen solcher und ähnlicher Art ist schon verschiedentlich in zum Teil sehr mühsamer Arbeit zusammen getragen worden[1]), und es hat auch nicht an Erklärungsversuchen gefehlt[2]), um den Schleier, der über den zum Teil sich widersprechenden Substitutionsverhältnissen lag, zu lüften, doch waren die so erhaltenen Aufklärungen bisher recht unzureichend.

Die Substituenten nun, welche in erster Linie nach ortho und para[3]) orientieren, sind: OH, Cl, Br, $CH_3$, ($NH_2$).

Vorzugsweise nach meta[3]) orientieren: $NO_2$, $SO_3H$, COOH, ($NH_2$).

Es existiert das, im übrigen recht künstliche, Gesetz von Crum-Brown und Gibson, welches gestatten soll, vorauszusagen, in welche Stellung irgend ein Substituent orientieren wird. Danach soll meta-Orientierung eintreten, wenn die Wasserstoffverbindung des betreffenden Substituenten sich in einer Operation zu der entsprechenden OH-Verbindung oxydieren läßt. Wenn dies auch in vielen, sogar den meisten, Fällen zutrifft, so ist dies wohl Zufall, und vor allem kann dieses Gesetz z. B. die aus obiger Zusammenstellung ersichtliche Zwitterstellung der $NH_2$-Gruppe gar nicht erklären.

Im allgemeinen orientiert ja diese $NH_2$-Gruppe nach ortho und para. In einem bestimmten Falle jedoch geht diese Orientierung nach meta; dann nämlich, wenn, wie der Versuch lehrt, die betreffende Amidoverbindung basischen Charakter hat, und die Substitution — es handelt sich hier in erster Linie um Einführung von Nitro- und Sulfo-Gruppen — in sehr konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen wird, wie man sehr schön beobachten kann beim Anilin, o-Toluidin, und auch Dimethylanilin.

Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß in diesem Falle sich die $NH_2$- bezw. $N(CH_3)_2$-Gruppe durch Salzbildung verändert, und daß diese Salze in verdünnterer Lösung stärker

---

[1]) S. Jul. Schmidt: Über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen (Sammlung Ahrensscher Vorträge).

[2]) Z. B. B. Flürscheim, dies. Journ. [2] 66, 321.

[3]) B. Flürscheim (a. a. O.) bringt eine sehr vollzählige Zusammenstellung der nach ortho und para, bezw. nach meta orientierenden Substituenten.

in Jonen gespalten sind, als in sehr konzentrierter Schwefelsäure, und daß eben die durch Dissoziation entstandene Gruppe des Kations $NH_3^{\cdot}$ in ähnlicher Weise, wie $NH_2$, nach ortho und para orientiert, die nicht dissoziierte Gruppe $NH_4SO_4$ dagegen nach meta.

Wenn nun die dissoziierte Gruppe $NH_3^{\cdot}$ bedeutend leichter orientieren würde, als die Gruppe $NH_4SO_4$, dann würde in der verdünnteren Lösung, wo diese Jonen in größerer Menge anzunehmen sind, die leichtere Substitution nach ortho und para eben zuerst erfolgen. Dadurch wird das Kation jedoch verändert, und es muß durch weitere Dissoziation von $NH_4SO_4$ dieser Verlust wieder gedeckt werden, so daß also in verdünnterer Lösung der nach meta orientierende Charakter des Subsituenten $NH_4SO_4$ praktisch gar nicht zur Äußerung gelangen würde.

Ist nun diese Annahme richtig, dann kann eine $NH_2$-Gruppe, welcher die Möglichkeit genommen ist, (stabile) Salze zu bilden, selbst in sehr konzentrierter Schwefelsäure keine nennenswerte Orientierung nach meta mehr äußern, und dies ist auch tatsächlich der Fall; nach Einführung des Acetyl-Restes in die $NH_2$-Gruppe orientiert diese in selbst sehr konzentrierter Schwefelsäure nur nach ortho und para.

Daß es zu keinem Ziele führt, einen Unterschied zwischen den nach ortho und para, bezw. nach meta orientierenden Substituenten in ihrem basischen oder sauren Charakter zu suchen — was schon häufig versucht wurde — darauf hat B. Flürscheim (a. a. O.) schon aufmerksam gemacht, da beide Klassen Substituenten mit saurem Charakter aufweisen.

Zweifellos besteht nun der orientierende Einfluß eines solchen Substituenten darin, daß infolge seiner Anwesenheit die betreffenden Wasserstoffatome, die bei erfolgender weiterer Substitution ersetzt werden, reaktionsfähiger geworden sind, oder, was diese Reaktionsfähigkeit erklären würde, daß sie lockerer sitzer, als die andern Wasserstoffatome.[1])

---

[1]) B. Flürscheim (a. a. O.) hat schon versucht, auf Grund ähnlicher Überlegungen, wie sie den folgenden Zeilen zu Grunde liegen, Substitutionsregelmäßigkeiten zu erklären und abzuleiten. Es gelingt ihm jedoch meines Erachtens nicht, diese Erscheinungen ausreichend zu erklären.

Es muß aber auffallen, daß die die meta-Wasserstoffatome reaktionsfähiger machende Nitrogruppe (sie soll auch im Folgenden stets allein genannt werden, wenn es sich, wie hier, um die ganzen nach meta orientierenden Substituenten handelt) im Gegensatze hierzu andere Substituenten, wie Cl, $NH_2$, selbst $NO_2$, nur dann reaktionsfähiger macht, wenn diese sich in ortho- oder para-Stellung zu ihr befinden.

Ein sehr deutliches Beispiel hierfür sind die Nitrochlorbenzole, unter welchen das 2:4:6-Trinitrochlorbenzol, das sogenannte Pikrylchlorid, diese Lockerung von Cl am meisten ausgeprägt zeigt, und schon ganz das Verhalten eines Säurechlorids an den Tag legt.

Ein solcher ortho- und para-lockernder Einfluß der Nitrogruppe, welcher also diesen schwereren Substituenten gegenüber in ganz anderem Sinne sich zu betätigen scheint, als bei den Wasserstoffatomen, kann sich sogar noch weiter erstrecken auf die Wasserstoffatome eines in ortho- oder para-Stellung befindlichen Methylrestes. So tritt

1. p-Nitrotoluol-2-sulfonsäure beim Erhitzen mit Natronlauge unter Selbstoxydation direkt zu einem Stilben etwa folgender Konstitution zusammen:

CH══════CH
$SO_3H$ ⬡ ⬡ $SO_3H$ .
NO NO

2. p-Nitro-o-toluidin geht nach dem Diazotieren sehr leicht in Indazol über:

—CH
$NO_2$ ⬡ >N.
—NH

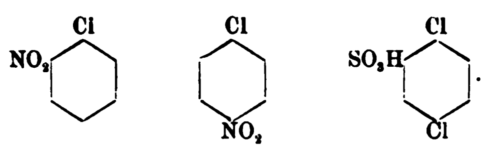
3. Nitrosodimethylanilin kondensiert sich sehr leicht mit 2:4-Dinitrotoluol zu Dinitrobenzylidendimethylanilin,

CH═════N
$NO_2$ ⬡ ⬡ ,
$NO_2$ $N(CH_3)_2$

welcher Körper sich leicht wieder unter Wasseraufnahme in p-Amidodimethylanilin und 2:4-Dinitrobenzaldehyd spaltet,

von welch letzterem man hoffte, daß er sich — auf diese Weise leicht herstellbar — als ein o-Nitrobenzaldehyd zur Darstellung eines brauchbaren Indigo eignen würde. Der daraus gewonnene Nitroindigo hat aber sehr wenig wertvolle Eigenschaften.

Aus diesen Tatsachen muß man nun eigentlich schließen, daß die Nitrogruppe gleichfalls einen ortho- und para-orientierenden Einfluß ausübt, und dieser orientierende[1]) bezw. lockernde Einfluß der Nitrogruppe speziell muß eigentlich stärker sein, als der irgend eines anderen Substituenten, wie sich aus dem Vergleich der Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im ortho- bezw. para-Nitrochlorbenzol, und in der p-Dichlorbenzol-o-sulfonsäure ergibt.




Mit Natronlauge gehen erstere relativ leicht unter Austausch von Cl gegen OH in die entsprechenden Nitrophenole über, während letztere nur unter starkem Druck und mit recht ungenügender Ausbeute in die p-Chlorphenol-o-sulfonsäure[2]) umgewandelt wird.

Dieses letztere Beispiel zeigt auch, daß der Einfluß der Nitrogruppe sogar noch stärker ist, als der Einfluß von Cl und $SO_3H$ zusammen, da man ganz allgemein bei Chlorbenzolen die Beobachtung machen kann, daß jeder in ortho- oder para-Stellung eintretende Substituent, in erster Linie $SO_3H$ und $NO_2$, die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms steigert.

So reagiert Mononitrochlorbenzol (o- und p-) nur mit Natronlauge, und es empfiehlt sich, besonders beim para-Derivat, die Reaktion unter Druck zu Ende zu führen.

2:4-Dinitrochlorbenzol läßt sich schon mit wäßriger Sodalösung, wenn auch langsam und nur mit Sodaüberschuß, umkochen, und das oben schon erwähnte

[1]) Unter Orientierung versteht man bis heute ja nur den die Reaktionsfähigkeit eines bestimmten Wasserstoffatoms erhöhenden Einfluß eines Substituenten.

[2]) Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

2:4:6-Trinitrochlorbenzol verhält sich schon wie ein Säurechlorid.

## meta-Orientierung als Resultat sterischer Hinderungen.

Da also der Einfluß der Nitrogruppe in sehr gesteigertem Maße sich in ortho- und para-Stellung geltend machen kann, und zwar als reaktionsbefördernd, so muß man schließen, daß der meta-orientierende Einfluß, den sie dem Wasserstoffe gegenüber äußert, nur in einer sterischen Behinderung der ortho- und para-ständigen Wasserstoffatome, an einer Reaktion teilzunehmen, eine Erklärung finden kann, und daß sie diesen Einfluß größeren Substituenten gegenüber, wie Cl, nicht mehr mit gleichem Erfolge ausüben kann. Einen solchen reaktionshemmenden Einfluß der Nitrogruppe hat schon, bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über verhindernde Einflüsse bei Esterbildungen, V. Meyer beobachtet[1]), und er fand, daß ganz allgemein die verhindernden Radikale das größte Atomgewicht haben.

Bei unseren meta-orientierenden Substituenten trifft dies nun nicht in Bezug auf das Atomgewicht zu, da z. B. Br, das nach ortho und para orientiert, ein größeres Atomgewicht hat, als z. B. $NO_2$. Aber wir haben bei unseren nach meta orientierenden Substituenten — $NO_2$, $SO_3H$, COOH — jedenfalls die größeren Atomkomplexe, als bei den nach ortho und para orientierenden OH, Cl, Br, $CH_3$.

Sehr gut paßt auch zu dieser Erklärung das oben erwähnte Zwitterverhalten der $NH_2$-Gruppe, welche nur unter Umständen, unter welchen eine Dissoziation der $NH_4SO_4$-Gruppe sehr zurückgedrängt ist, nach meta orientiert, d. h. nur dann, wenn sie selbst ihr Volumen beträchtlich vergrößert hat. — Vielleicht ist das von V. Meyer benützte Wort „Atomgewicht" besser durch „Volumen" zu ersetzen.

B. Flürscheim zählt in seiner schon mehrfach erwähnten Abhandlung eine große Reihe von Substituenten auf, welche nach ortho und para bezw. nach meta orientieren. An der Hand dieser Zusammenstellungen kann man nun sehr schön

---

[1]) S. Jul. Schmidt, Kernsubstitutionen.

feststellen, wie durch eine gewisse Vergrößerung eines Substituenten, — in ähnlichem Sinne, wie beim Übergang des Kations $NH_3^{\cdot}$ in das nicht dissoziierte $NH_4SO_4$ — eine Orientierung nach meta hervorgerufen wird.

So z. B. orientiert

$CH_3$ und $CH_2Cl$ nach ortho und para,
$CHCl_2$ und $CCl_3$ nach meta,
$CH_2OR$ nach ortho und para,
$CH_2NO_2$ nach meta.

Am interessantesten ist jedoch, daß auch

$$CN \text{ und } \begin{array}{l}-CH-COOR \\ \ \ \ | \\ \ \ NH_2\end{array}$$

nach meta orientiert, daß aber

$$CH_2COOR \text{ und } \begin{array}{l}-CH_2-CH-COOR \\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ | \\ \ \ \ \ \ \ \ NH_2\end{array},$$

bei welchen ja die dem Benzolkern direkt benachbarte Gruppe wieder verkleinert ist, auch wieder nach ortho und para orientieren.

Auch das überraschende Verhalten verschiedener Disubstitutionsderivate des Benzols, daß sie in allen drei isomeren Formen beim Verschmelzen mit Alkali Resorcin liefern, scheint zum Teil auf derselben sterischen Hinderung zu beruhen. Diese Anschauung wird gestützt durch die Untersuchungen von L. Barth und C. Senhofer [1]), welche gefunden haben, daß beim vorsichtigen Verschmelzen von Benzol-para-disulfonsäure, so daß nur eine Sulfogruppe durch OH ersetzt wird, bereits eine Phenol-meta-sulfosäure entsteht. [2]) Dies läßt sich doch sehr gut dadurch erklären, daß die Reaktionsfähigkeit der einen para-ständigen Sulfoxylgruppe durch die andere Sulfoxylgruppe zwar nicht verhindert werden kann, daß aber dieser hindernde Einfluß noch so stark ist, daß trotz der sicher

[1]) Ber. 9, 969 (1876).

[2]) Das ähnlich merkwürdige Verhalten der α-Naphtylamin-4-sulfosäure, selbst beim trocknen Erhitzen ihrer Salze auf ca. 250°, in die 2-Sulfosäure überzugehen, beruht sicher nur auf dem Hinausgedrängtwerden der Sulfogruppe aus der sterisch behinderten α-Stellung.

verwickelten Reaktion ein Eintritt der OH-Gruppe nach meta weniger Schwierigkeiten bietet.

Eine Bestätigung scheint diese Erklärung auch zu finden in dem normalen Verhalten der Phenol-monosulfosäuren beim Verschmelzen, bei welchen die eine OH-Gruppe, welche ja keine sterischen Behinderungen äußert, schon vorgebildet ist. So z. B. entsteht aus der Phenol-o-sulfonsäure tatsächlich Brenzkatechin.

Allerdings haben Fittig und Mayer [1]) gefunden, daß alle 3 Bromphenole beim Verschmelzen mit Alkali gleichfalls Resorcin liefern, doch haben andere wieder bei dieser Reaktion die zu erwartenden Dioxybenzole erhalten. Wie dem nun auch sein mag, darin sind sich verschiedene Autoren einig, daß die Neigung, sich in der Kalischmelze anormal zu verhalten unter Bildung von Resorcin, mit steigender Temperatur wächst, so daß man vielleicht annehmen darf, daß das Resorcin sich eben in einem besseren Gleichgewichte befindet, als seine beiden Isomeren, und daß sich dieser bessere Gleichgewichtszustand bei gesteigerter Temperatur, wo ja alle Reaktionen leichter verlaufen, selbst herstellen kann.

Wenn nun die Orientierung nach meta in sterischer Behinderung ihren Grund hat, dann müssen Reaktionsbedingungen, welche geeignet sind, den Einfluß solcher sterischer Hinderungen abzuschwächen, eine bevorzugte Substitution in ortho- und para-Stellung ermöglichen lassen. Eine solche Reaktionsbedingung ist z. B. Temperaturerhöhung, und ich glaube Anzeichen dafür zu haben, daß in gewissen Fällen eine Schwächung der sterischen Behinderung auf diese Weise möglich ist.

Im Falle, daß sterische Behinderung der Grund einer meta-Orientierung ist, dann muß aber auch das betreffende meta-ständige Wasserstoffatom, welches ja dann nicht, oder doch jedenfalls weniger, als die ortho- und para-ständigen Wasserstoffatome, gelockert ist, auch schwerer als ein ortho- oder para-ständiges Wasserstoffatom, welches nicht sterisch behindert ist, substituierbar sein. Dies trifft in der Tat zu. So reagiert Cl (oder Br.) mit Anilin oder Phenol sehr leicht unter Bildung von 2:4:6-Trichlorphenol bezw. -Anilin, während Nitrobenzol

---

[1]) Ber. 88, 362 (1875).

nur bei Verwendung von Chlorüberträgern, wie J, zum Mono-meta-Chlornitrobenzol führt. Beim meta-Dinitrobenzol scheint sich die sterische Behinderung schon auf den ganzen Kern zu erstrecken, denn es ist Mac. Kerrow[1]) überhaupt nicht mehr gelungen, ein Chloratom einzuführen, ohne eine Nitrogruppe durch Cl zu ersetzen (Massenwirkung).

Daß die sterische Behinderung, welche z. B. die $NO_2$- und $SO_3H$-Gruppe äußert, übrigens auch überwunden werden kann, wenn ein anderer Substituent eben nach den behinderten Stellungen hin orientiert, zeigt das Verhalten des m-Nitrochlorbenzols[2]), sowie der Acetyl-m-sulfanilsäure[3]) beim Nitriren.

Cl — $NO_2$ — $NO_2$      $NH.CO.CH_3$ — $SO_3H$ — $NO_2$

In beiden Fällen tritt die Nitrogruppe in ortho-Stellung zur $NO_2$- bezw. $SO_3H$-Gruppe.

Wenn eine Gruppe sterische Behinderungen äußert, dann ist auch anzunehmen, daß ihrer Einführung selbst größere Schwierigkeiten entgegenstehen. Dies trifft sowohl für das Benzol, wie auch die Paraffine zu, wo ja die Halogene Cl und Br sich bedeutend leichter einführen lassen, als die Nitrogruppe oder gar die Sulfoxylgruppe.

Nach allen mir zugänglich gewesenen Reaktionen scheint es mir übrigens, als ob die Sulfoxylgruppe die stärkste sterische Behinderung äußern würde, jedenfalls ziemlich stärker, als die Nitrogruppe.

## Räumliche Beziehungen der drei Stellungen im Benzolkern.

An dem Verhalten der 3 Nitrochlorbenzole, und auch der 3 Dinitrobenzole, läßt sich sehr schön nachweisen, daß der lockernde Einfluß eines ortho-Substituenten etwas größer ist, als der eines para-Substituenten.

---

[1]) Ber. 24, 2939 (1891).
[2]) Laubenheimer, Ber. 9, 760 (1876).
[3]) Z. B. Eger, Ber. 21, 2581 (1888).

Am leichtesten läßt sich nämlich das ortho-Derivat mit Natronlauge — zum Teil schon ohne Druck — in ortho-Nitrophenol verwandeln.

Ein wenig träger reagiert schon das para-Derivat, während sich das meta-Derivat fast vollkommen indifferent verhält.

Dieses Verhalten läßt sich am besten erklären durch die räumlichen Beziehungen dieser drei Stellungen, wobei wohl die Annahme berechtigt ist, daß zwei Atome, wenn sie durch ein Mittelglied miteinander verbunden sind (meta), stets räumlich entfernter sein werden, als wenn sie in direkter Beziehung zueinander stehen (ortho und para).

Den größten Einfluß werden dann wohl diejenigen Substituenten aufeinander ausüben können, welche sich räumlich am nächsten stehen, und umgekehrt. Dann werden, wie die verschiedene Reaktionsfähigkeit des Chloratoms in den 3 Nitrochlorbenzolen zeigt, die Entfernungen der 3 möglichen Stellungen im Benzolkerne in der Reihenfolge ortho:para:meta wachsen[1]); para wird aber etwas näher in dieser Reihenfolge bei ortho stehen, als bei meta. Oder: Der Unterschied zwischen der Größe der meta-Entfernung und der para-Entfernung ist größer, als der Unterschied zwischen der para-Entfernung und der ortho-Entfernung.

Dann werden aber auch sterische Behinderungen am häufigsten bei ortho-Verbindungen sich äußern, was mit der Tatsache vollkommen übereinstimmt. Infolge solcher sterischer Behinderungen entstehen wohl auch bei eintretenden Substitutionen die ortho-Verbindungen, die nach allem dem am leichtesten sich bilden sollten, weil das ortho-ständige Wasserstoffatom am reaktionsfähigsten sein muß, am schwersten; jedenfalls aber schwerer, als die para-Verbindungen.

Es wird also ein Substituent an der Stelle, wo er seinen größten Einfluß ausüben kann, d. h. an der ihm räumlich am nächsten stehenden Stelle, neben seiner Reaktionsbegünstigung auch noch eine Reaktionshemmung infolge sterischer Verhältnisse am stärksten betätigen können.

---

[1]) B. Flürscheim (a. a. O.) nimmt in seinem Versuch, die Substitutionen zu erklären, die Reihenfolge ortho : meta : para an.

Sterische Behinderungen könnten sich auch auf die nicht viel entferntere para-Stellung ausdehnen. In diesem Falle wäre dann sowohl ortho- wie para-Substitution sehr erschwert, und die meta-Substitution die begünstigtere. Daß eine Orientierung nach meta dadurch sich leicht erklären ließe, habe ich schon oben erwähnt. Umgekehrt wäre es mindestens sehr unverständlich, daß die am entferntesten stehende Stellung, wofür man ja die meta-Stellung halten darf, am meisten derart beeinflußt werden soll, daß nur hier die für eine Reaktion günstige Lockerung der Wasserstoffbindung herbeigeführt wird. Dies würde auch schon gegen das Gesetz der Fernwirkungen sprechen, welche ja mit wachsender Entfernung stets kleiner werden.

Was endlich die Möglichkeit einer sterischen Behinderung der Reaktionsfähigkeit eines meta-ständigen Substituenten anbetrifft, so habe ich noch nie sichere Anzeichen dafür auffinden können. Vielleicht ist der oben erwähnte mißlungene Versuch, das m-Dinitrobenzol zu chlorieren, ein solcher Fall sterischer meta-Behinderung.

Sehr schön paßt zur Annahme dieser räumlichen Beziehungen der Befund von V. Meyer[1]), daß die Esterifizierung z. B. der 3 isomeren Toluylsäuren infolge sterischer Verhältnisse am schnellsten bei der meta-Säure, und am langsamsten bei der ortho-Säure verläuft.

Auch sonst findet man ganz allgemein, daß die größere Ähnlichkeit unter den Isomeren zwischen den ortho- und para-Verbindungen besteht.

## Versuch einer Abänderung der Anschauungen über die Affinitätserscheinungen zwecks Erklärung des Einflusses eines Substituenten.

Wenn wir nun den Grund finden wollen, wieso ein Substituent seinen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit von ortho- und para-ständigen Substituenten ausdehnen kann, so können wir denselben in den Bindungsverhältnissen der einzelne Atome und Gruppen suchen, da nach dem oben ausgeführten ein

[1]) Ber. 28, 1265 (1895).

Erklärungsversuch auf Grund des elektrischen Verhaltens des orientierenden Substituenten keine Aussicht auf Erfolg bietet.

Ich werde im Folgenden einige erweiterte Anschauungen, wie man sich das Wesen der Valenzen und Bindungen denken kann, festlegen, und werde dann versuchen, auf Grund derselben die orientierenden Einflüsse und ähnliches zu erklären. Ich muß gleich bemerken, daß ich gar keinen Anspruch darauf machen kann und will, diese Auffassung über diese Einzelheiten der Valenzverhältnisse zum ersten Male ausgesprochen zu haben, da schon verschiedentlich ähnliche Vorschläge und Erklärungsversuche gemacht worden sind. (Z. Bsp. A. Werner, Joh. Thiele).

1. Die Valenzen stellen nichts anderes dar, als Richtungen der Kräfte, in welchen sich die Gesamtaffinität eines Atoms betätigt. Diese Äußerung der Affinität erfolgt in einer geraden Linie, ist jedoch bis zu einem gewissen Grade ablenkbar.

Die Wertigkeit eines Atoms drückt dann aus, in wieviel verschiedenen Richtungen sich die Gesamtaffinität des betreffenden Atomzustandes (es gibt ja Atome, welche verschiedene Wertigkeit äußern können) äußert, und wieviel andere Valenzen beim Eingehen einer chemischen Verbindung von ihm gebunden werden können und müssen.

2. Die Gesamtaffinität, d. h. die Menge der einem Atom zur Verfügung stehenden Affinität ist bei den verschiedenen Elementen verschieden, und steht nicht im Verhältnis der Wertigkeit.

Oder: Wenn wir die durchschnittliche Affinität, welche einer einzelnen Valenz von seiten seines Atoms zur Verfügung gestellt werden kann, die Durchschnittsvalenz eines Atoms nennen, dann sind die Durchschnittsvalenzen der Atome der verschiedenen Elemente verschieden groß.

3. Es ist nicht nötig, daß bei einer chemischen Verbindung die Gesamtaffinitäten der Atome restlos verbraucht sind. Etwaige Affinitätsüberschüsse äußern sich dann als sogenannte Nebenvalenzen, Partialvalenzen, indirekte Bindungen usw.

4. Hat ein Atom mehrere Valenzen, dann ist es nicht notwendig, daß die Gesamtaffinität in allen diesen Valenzen mit gleicher Stärke sich äußert, d. h. daß alle Valenzen als Durchschnittsvalenzen sich betätigen. Die Verteilung der Gesamtaffinität auf die Valenzen hängt vielmehr davon ab, wie stark diese durch die eingegangenen Bindungen in Anspruch genommen werden.

5. Man denke sich die gegenseitige Anziehung der Affinitäten als eine ganz spezielle Form der Massenanziehung.

$$\left(\frac{m \cdot m'}{r^2}\right).$$

Dann muß die in einer Bindung sich betätigende Affinität von den beiden in Betracht kommenden Valenzen geliefert werden; aber es ist dann nicht nötig, daß jede dieser Valenzen sich gleich stark an der Beischaffung der nötigen Affinität beteiligt, was auch bei Annahme des verschiedenen Affinitätsinhalts der verschiedenen Atome ganz undenkbar wäre. Die in der Bindung sich betätigende Kraft resultiert ja ganz einfach dann aus den Produkten der beiderseits gelieferten Affinitäten.

6. Zu einer besimmten Bindung ist eine ganz konstante Affinitätsmenge nötig, und diese Menge ist den verschiedenen Atomen gegenüber eine verschiedene, und nicht davon abhängig, in welcher Weise andere Valenzen der betreffenden Atome in Anspruch genommen sind.

Man muß nun allerdings wohl annehmen, daß die zu einer Bindung notwendige, konstante Affinitätsmenge je innerhalb einer bestimmten Grenze schwanken kann. Dann würde eben bei vollbefriedigtem Affinitätsbedürfnis die entstandene Bindung relativ am dauerhaftesten sein. Wird dieses Bedürfnis aber ungenügend befriedigt, so resultieren zersetzliche Verbindungen, und bald ist gar keine Bindung mehr möglich.[1])

Nach obigem wird eine Valenz, bei eingehender Bindung, dann einen um so größeren Affinitätszuschuß von seiten der anderen Valenz nötig haben, je schwächer sie selbst sich betätigen kann, und umgekehrt. Diesen Affinitätszuschuß, welchen die Valenz des Atoms A von der Valenz des

---

[1]) Triphenylmethyl „Gomberg"-Hexanitroäthan-Acetylen s. unten.

Atoms B bekommen muß, zur Ermöglichung der Verbindung AB, möchte ich das Valenzbedürfnis nennen, welches die Valenz des Atoms A dem Atom B gegenüber äußert, und zwar wäre es dann das Valenzbedürfnis-B des Atoms A. Dann ist also, kürzer gesagt, das Valenzbedürfnis eines Atoms um so größer, je weniger Affinität seiner eigenen Valenz zur Verfügung steht, da ja die zur Bindung nötige Affinitätsmenge einen konstanten Wert besitzen soll.

Was die Größe der für die verschiedenen Bindungen notwendigen Valenzbedürfnisse eines Atoms anbelangt, so stehen diese wohl in gar keinem Verhältnis zur Gesamtaffinität dieses Atoms, sondern sind nur abhängig von der Natur des andern, sich an der Bindung beteiligenden Atoms.

### Möglichkeit, die verschiedenen Affinitätsgrößen zahlenmäßig auszudrücken.

Man setzt z. B. für das Valenzbedürfnis-C des Wasserstoffs die beliebige Zahl a fest, und findet dann vielleicht, daß die Grenze der Beständigkeit bei einer Verbindung $CH_2X_2$ erreicht ist. Gibt man nun diesem X das Valenzbedürfnis-C = b, dann ist doch ohne Frage die Gesamtaffinität des Kohlenstoffs = 2a + 2b, weil diese Affinitätsmenge doch das Maximum der vom Kohlenstoffe erfüllbaren Valenzbedürfnisse darstellt. Dann läßt sich weiter z. B. aus der Unbeständigkeit der Verbindung $CH_2X-CHX-CHX_2$ das Valenzbedürfnis-C des Kohlenstoffs selbst ableiten. Nun kann ich durch Ersatz von H und X durch andere Elemente das Valenzbedürfnis-C dieser sämtlichen Elemente feststellen. Aus einer unbeständigen Verbindung mit bekannten Bindungen, z. B. $Si_vX_w$, kann ich nun die Beziehungen zwischen den Größeverhältnissen der Valenzbedürfnisse-C und -Si (von X) ermitteln, und werde vielleicht schließlich die beiden unbestimmten Zahlen a und b durch bestimmte ersetzen können, und dann auch für die in den Bindungen sich betätigenden Kräfte wirkliche Zahlenwerte erhalten können.

Daß eine solche Feststellung der in den verschiedenen Bindungen sich betätigenden, relativen Kräfte außerordentliche

Schwierigkeiten bietet, und recht ungenaue Resultate liefern muß, ist selbstverständlich, da unter anderem der Begriff der Unbeständigkeit schon recht wenig präzis ist, und bei der Unbeständigkeit einer Verbindung auch andere Faktoren, wie z. B. der thermische Charakter eine Rolle spielen werden; doch wäre es durch die Feststellung dieser Verhältnisse bei den verschiedenartigsten, labilen Verbindungen vielleicht ermöglicht, Durchschnittswerte zu erhalten, welche schon eine gewisse Übersicht gestatten würden.

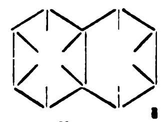
[Vielleicht kann der endothermische Charakter einer Verbindung darauf zurückzuführen sein, daß es unter gewissen Umständen möglich ist, zur Herbeiführung einer Bindung von außen Energie zuzuführen (Gekoppelte Reaktionen. Reaktionen bei sehr hohen Temperaturen). Diese Energie würde bei Lösung der Bindung als Wärme dann wieder austreten. Sehr wohl würde sich diese Anschauung auf das Acetylen anwenden lassen, dessen dreifache Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung, — ohne die Möglichkeit, wesentliche Affinitätsüberschüsse dazu zu verwerten, wie ich weiter unten näher ausführen werde — jedenfalls einzig dasteht, und sehr labil sein muß.

Vielleicht steht auch die bei einer Reaktion auftretende Wärme in einem gewissen Verhältnis zur Größe der durch die erfolgte Bindung geleisteten Arbeit.]

### v. Baeyersche Benzolformel.

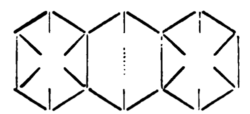
Wenn wir die oben definierte Anschauung, die Wirkung der Affinität als eine spezielle Form der Massenanziehung zu betrachten, auf die verschiedenen vorgeschlagenen Benzolformeln übertragen, dann ist der v. Baeyerschen Formel (die Diagonalformel halte ich für zu sehr präzisiert) der Vorzug zu geben, da sie gestattet, im Sinne der Massenanziehung die zentralgerichteten vierten Valenzen des Kohlenstoffs zur stärkeren Befestigung der sechs Kohlenstoffatome unter sich zu betätigen, wodurch ein festeres Gefüge des Rings erreicht wird, welches noch gesteigert wird durch die vollkommene Symmetrie der Verteilung der Affinitäten. Dieser Ring genügt auch durchaus den Ansprüchen des Gesättigtseins. Auch für das Naphtalin wurden von Bamberger, sowie von Armstrong ähnliche Formeln vorgeschlagen.

Ich gebe der beifolgenden Formel den Vorzug, weil der eine Ring hier den Eindruck eines echten Benzols macht, der



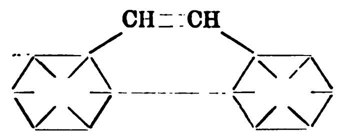
andere Ring dagegen große Ähnlichkeit mit einem dihydrürten Benzole hat, und so die leichte Addition von bis zu 4 Wasserstoffatomen ohne weiteres verständlich macht, eben so wie die Bevorzugung der $\alpha$-Stellungen für Additionen (s. u.). Selbstredend wird hier bald der eine Ring, bald der andere die Rolle des hydrürten Ringes spielen können, und nur z. B. bei gleichmäßiger Substituierung des einen Ringes, wie beim Tetrachlornaphtalin, scheint der tetrasubstituierte Ring der echte Benzolring zu sein, was sich daraus ergibt, daß dieser Körper bei der Oxydation in Tetrachlorphtalsäure übergeht.

In ähnlicher Weise ergibt sich aus einer zentrischen Anthracenformel ohne weiteres die heute allgemein angenommene para-Bindung zwischen den beiden Mesokohlenstoffatomen, welche ja schon infolge ihres mehr aliphatischen



Charakters auch am leichtesten für Reaktionen zugänglich sind. Ob jedoch diese para-Bindung eine echte Kohlenstoffbindung ist, oder nur eine Art zentrischer Pseudobindung, vermag ich nicht zu entscheiden. Ich neige jedoch zu letzterer Auffassung.[1])

Eine zentrische Phenanthrenformel würde dieses ein-




fach als ein Diphenyl erscheinen lassen, welches zwei ortho-Stellungen durch eine Äthylenbrücke verbunden hat. Diese

[1]) Gegen eine echte para-Bindung scheint mir z. B. die leichte Abspaltbarkeit der Wasserstoffatome des ms-Dihydroanthracens zu

Äthylenbrücke würde auch ganz gut die leichte Bildung eines ortho-Chinons verständlich machen, einer Körperklasse, welche sonst nur mit zum Teil außerordentlichen Schwierigkeiten zugänglich ist.

Auch heterocyklische Ringe, wie Pyridin, erscheinen auf Grund meiner Voraussetzungen[1]) nur mit Annahme einer zentrischen Formel, wie sie auch für solche Ringe von Bamberger und v. Pechmann schon befürwortet wurde, ihr Verhalten zu rechtfertigen, und es ergeben sich im Verlaufe dieser Ausführungen noch eine Reihe von Tatsachen, welche nur mit Hilfe der zentrischen Formel sich erklären lassen.

### Eintritt eines Substituenten in den Benzolkern und dadurch hervorgerufene Gleichgewichtsstörung.

Ich habe oben die Annahme gemacht, daß die Gesamtaffinität der verschiedenen Atome eine verschiedene ist (Satz 2), und daß zwei bestimmte Atome zwecks Bindung eine ganz bestimmte Menge von Affinität beanspruchen (Satz 6). Dieser Gesamtanspruch für die Bindung vermindert sich dann für jedes dieser beiden Atome um diejenige Affinitätsmenge, welche es selbst zur Verfügung stellen kann, so daß es zur Bindung mit dem andern Atom einen ganz bestimmten Affinitätszuschuß braucht, welchen ich das Valenzbedürfnis genannt habe, welches es dem anderen Atome gegenüber äußert.

Ich glaube nun, daß es mir gelungen ist, auf Grund dieser meiner Annahme eine Reihe von wenigen Atomen und Atomgruppen derart zu ordnen, daß, anfangend mit Stickstoff, ihr Valenzbedürfnis-C (d. h. welches sie dem Kohlenstoffe gegenüber äußern) mit fortschreitender Reihe geringer wird, so daß also Stickstoff bezw. eine Stickstoffdurchschnittsvalenz das größte, und Wasserstoff das kleinste Valenzbedürfnis-C in dieser Reihe haben würden.

---

sprechen. Für eine echte para-Bindung ist ja wohl mehr Affinität nötig, als infolge der Abtrennung der beiden Wasserstoffatome zur Verfügung steht, so daß also notwendigerweise durch diese Abtrennung eine Gleichgewichtsstörung hervorgerufen würde, was im Falle der Pseudobindung nicht der Fall wäre. (Siehe unten).

[1]) Siehe die folgenden Ausführungen.

Die Richtigkeit der Reihenfolge werde ich am Schlusse dieser Ausführungen zu beweisen versuchen.

$$N^{III}-C^{IV}-NO_2-SO_3H-OH-NH_2-Cl(Br)-CH_3-H.$$

Der Substituent mit dem größeren Valenzbedürfnis soll von jetzt ab der Einfachheit halber stets der stärkere Substituent genannt werden.

Ich schlage vor, dem Kohlenstoffe ein Valenzbedürfnis-C zuzusprechen, welches jedenfalls größer ist, als eine Kohlenstoffsdurchschnittsvalenz. Dann wird in der v. Baeyerschen Benzolformel durch die 6 Kohlenstoffatome mehr als die Hälfte der zur Verfügung stehenden Kohlenstoffdurchschnittsvalenzen verbraucht, so daß also für die 6 Wasserstoffatome und die sechs zentral gerichteten Kohlenstoffvalenzen keine vollen Durchschnittsvalenzen des Kohlenstoffs mehr übrig bleiben. Dem Wasserstoffe genügt dies auch, und die zentral gerichteten vierten Valenzen des Kohlenstoffs betätigen zur Befestigung des Rings eben die Affinitätsmenge, welche noch übrig geblieben ist. Jedenfalls bleibt aber für diese vierten Valenzen nicht mehr so viel Affinität übrig, um echte Kohlenstoffbindungen einzugehen (sondern Pseudobindungen), wie ich weiter unten aus dem Verhalten des Acetylens zu erklären versuchen werde.

Wird nun ein solcher Wasserstoff dann substituiert durch einen Substituenten mit höherem Valenzbedürfnis, d. h. durch einen stärkeren Substituenten, so muß in dem symmetrischen Gebilde des Benzolrings eine Kraftverschiebung stattfinden, um an dieser Stelle, wo die Substitution vor sich geht, eine stärkere Valenz zur Verfügung stellen zu können, als es bisher dem Wasserstoffe gegenüber nötig war. Das betreffende Kohlenstoffatom wird seine drei anderen Valenzen etwas abschwächen müssen, und das sind gerade die Valenzen, welche nach den beiden ortho-ständigen und nach dem para[1])-ständigen Kohlenstoffatom gerichtet sind. Diese ihrerseits haben das

[1]) Wenn nach der v. Baeyerschen Benzolformel auch keine eigentlichen Zentralbindungen im Sinne der Diagonalformel bestehen, so sind zwischen den para-ständigen C-Atomen doch sehr starke gegenseitige Beziehungen anzunehmen, da sie ja wohl direkt in der Richtung ihrer Zentralvalenzen liegen (Pseudobindungen).

Bestreben, den Valenzverlust auszugleichen, indem sie sich selbst stärker an der geschwächten Bindung beteiligen, und dies können sie am besten betätigen, ohne die symmetrische Verteilung der Kräfte wesentlich zu stören, durch eine in erster Linie erfolgende Schwächung ihrer Wasserstoffvalenz. Da dem Wasserstoff nennenswerte Affinitätsüberschüsse anscheinend nicht zur Verfügung stehen, so wird wohl entsprechend der am Schlusse von Satz 6 gemachten Annahme, die Bindung an dieser Stelle dadurch etwas gelockert werden. Da die ortho-Stellungen jedenfalls durch echte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen verbunden sind, und jedenfalls räumlich am nächsten stehen, so werden sie verhältnismäßig am meisten Affinität zum Ausgleich des Verlustes herbeischaffen, und demgemäß sind dann auch die ortho-ständigen Wasserstoffatome etwas stärker gelockert, als die para-ständigen. Eine derartige Lockerung würde also von jedem Substituenten, der stärker ist, als Wasserstoff, hervorgerufen werden, und zwar in erheblichem Maße nur bei den ortho- und paraständigen Wasserstoffatomen, welche dann, infolge ihrer schwächeren Bindung an den Kern, bei einer erfolgenden Substitution leichter in Reaktion treten.

Da bei dem Pyridin die $\alpha$- und $\gamma$-Substituenten viel leichter in Reaktion treten, als die $\beta$-Substituenten, so darf man schließen, daß der Pyridinkern in dem gleichen Zustand sich befindet, wie der Benzolkern, und daß diese Lockerung der $\alpha$- und $\gamma$-Substituenten, welche ja gewissermaßen in ortho- bezw. para-Stellung zum Kernstickstoff stehen, nur dadurch hervorgerufen wird, daß das Valenzbedürfnis-C des Stickstoffs eben größer ist, als das Valenzbedürfnis-C der Methingruppe so daß eben eine Beschaffung von Affinität durch die ortho- und para-ständigen Kohlenstoffatatome nötig ist. Wenn trotzdem die Wasserstoffatome des Pyridins schlechter in Reaktion treten, als die Wasserstoffatome des Benzols, so läßt dies eben darauf schließen, daß dieser Kernstickstoff in der Lage ist, sterische Behinderungen zu äußern.

Einen ganz eigenartigen Fall, der genau zeigt, daß tatsächlich die ortho-ständigen Wasserstoffatome am leichtesten in Reaktion treten, haben wir beim Naphtalin und beim Anthracen.

Der Naphtalinring kann aufgefaßt werden als ein

Benzolring, der in zwei ortho-Stellungen durch eine viergliederige Kohlenstoffkette substituiert ist, wodurch ein Gebilde entsteht, welches aus zwei Benzolringen mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen zu bestehen scheint. Der eingetretene ringförmige Substituent wird als Kohlenstoffsubstituent eine nicht unbedeutende Verschiebung der Kräfte veranlassen, wodurch die ortho- und para-ständigen Wasserstoffatome gelockert werden, erstere jedoch am stärksten. Diese ortho-ständigen Wasserstoffatome sind nun im Naphtalinringe die $\alpha$-Wasserstoffatome, und die para-ständigen Wasserstoffatome sind die $\beta$-Wasserstoffatome. So ist es ohne weiteres verständlich, daß im Naphtalinringe sämtliche Wasserstoffatome reaktionsfähiger sind, als im Benzolringe, und daß, bei nicht zu hoher Temperatur wenigstens, Substitutionen im Naphtalinringe eigentlich nur in den $\alpha$-Stellungen stattfinden. Die sterische Behinderung dieser $\alpha$- bezw. ortho-Stellungen ist eben zweifellos dadurch stark vermindert worden, daß der Substituent — in diesem Falle der andere Benzolring — zufolge seiner ringförmigen Form von dieser $\alpha$-Stellung hinweggedrängt ist.

Größeren Gruppen gegenüber, vor allen Dingen bei solchen, welche selbst sterische Behinderungen äußern, übt unter gewissen Umständen dieser ortho-substituierte zweite Ring aber doch noch eine sterische Behinderung aus, wodurch der merkwürdige Fall geschaffen wird, daß bei $\alpha$-Sulfonsäuren des Naphtalins beim Erhitzen die Sulfoxylgruppe in die weniger behinderte $\beta$-Stellung gedrängt wird, was bei der Naphtionsäure (1:4) sogar beim trockenen Erhitzen ihrer Salze stattfindet.

In ganz ähnlicher Weise sind beim Anthracen ebenfalls die $\alpha$-Stellungen am meisten reaktionsfähig, und in noch höherem Maße die $\gamma$-Stellungen. So bilden sich bei Einwirkung von Chlor auf Anthracen zuerst die $\gamma$-Mono- und Dichloranthracene.

Hand in Hand mit diesem reaktionsbegünstigendem Einflusse macht sich natürlich an diesen $\alpha$- und $\gamma$-Stellungen auch eine größere sterische Behinderung geltend, so daß eine größere Gruppe, wie die Nitrogruppe, nur unter ganz bestimmten Verhältnissen, gewissermaßen indirekt, in die $\gamma$-Stellung eingeführt werden kann.

Beim direkten Nitrieren nämlich entsteht sofort ein $\alpha$-Nitroanthrachinon, wobei aber auch die $\gamma$-Stellung in Reaktion tritt unter Oxydation zum Chinon.

Die Sulfoxylgruppe endlich tritt mit Vorliebe in $\beta$-Stellung, und nur weniger leicht in $\alpha$-Stellung, was ohne weiteres sich dadurch erklärt, daß, wie ich oben schon erwähnt habe, die Sulfoxylgruppe eine größere, sterische Behinderung äußert, als die Nitrogruppe. Eine eingehende Begründung bringt eine während dieser Drucklegung erschienene Abhandlung von Clarence Smith.[1])

Beständigkeit der Benzolderivate.

Eine Verschiebung der Kräfte im Benzolkern wiederholt sich natürlich bei jeder neuen Substitution, da jeder neue Substituent, der stärker ist als Wasserstoff — und das scheinen in der Tat alle zu sein — auch wieder größere Anforderungen an die Valenz des betreffenden Kohlenstoffatoms stellt. Dadurch wird das Gleichgewicht der Kräfteverteilung auch wieder in höherem Maße gestört, so daß die Festigkeit des Ringes in dem Maße nachläßt, als durch eintretende Substituenten eine stärkere Darreichung von Affinität notwendig ist.

Es wird z. B. von den monosubstituierten Benzolen dasjenige am zersetzlichsten sein, in welchem sich der stärkste Substituent befindet; Benzol selbst wird dagegen am haltbarsten sein. Letzteres ist richtig. Ersteres jedoch stimmt nicht. Wir müssen uns jedoch klar machen, daß die Haltbarkeit einer Verbindung von äußeren Einflüssen abhängig ist, und daß diese Einflüsse gleichbedeutend sind mit Reaktionen, welche dadurch an den betreffenden Körpern hervorgerufen werden. Eine solche Reaktion, welche wohl in den meisten Fällen der Grund der allmählichen Zersetzung eines Körpers ist, ist nun Oxydation an der Luft, und diese Reaktion wird sich doch sicher da betätigen, wo die größten Störungen sich befinden, und das wären eben wieder die ortho- und para-Stellungen. Vielleicht bilden sich in diesem Falle chinonartige Körper, welche ja bekanntermaßen rasch einer weiteren Zersetzung anheimfallen. Eine Erfahrungstatsache ist es ja auch, daß viele ortho-Diderivate des Benzols am leichtesten einer völligen Oxydation anheimfallen. Eine derartige Reaktion wird

[1]) C. Bl. 1906, II, 1764.

aber durch sterische Hinderungen natürlich auch erschwert werden, so daß tatsächlich nur diejenigen Substituenten, welche keine, oder doch nur sehr schwache sterische Behinderungen äußern, die wenigst haltbaren Monosubstitutionsderivate des Benzols liefern werden, und von diesen natürlich wieder diejenigen, welche das größte Valenzbedürfnis äußern. Dies sind nach unserer Reihe OH und $NH_2$, und tatsächlich ist auch Phenol und Anilin bedeutend zersetzlicher, als z. B. Chlorbenzol oder Toluol.

Ein hierbei zu berücksichtigender Faktor ist übrigens, daß die Oxydation an der Luft in saurer Lösung bedeutend langsamer vor sich zu gehen scheint, als in alkalischer, und es scheint, als ob schon das Einführen negativer Gruppen in den Benzolkern diesen selbst haltbarer machen würde.

Hiernach würde zwar ein Vergleich der Haltbarkeit von Anilin und Chlorbenzol nicht ohne weiteres gestatten, Schlüsse auf die Stärke der betreffenden Substituenten zu ziehen, aber jedenfalls darf man dies tun beim Vergleich von Phenol und Toluol, besonders da das erstere jedenfalls einen saureren Charakter hat, als das letztere.

### Gegenseitige Beeinflussung von zwei Substituenten.

Der lockernde Einfluß, den zwei Substituenten auf einander ausüben, wird natürlich stets ein gegenseitiger sein. Doch zeigt es sich, daß dieser gegenseitige Einfluß kein gleichmäßiger ist, sondern er betätigt sich stets dem schwächeren Substituenten gegenüber am kräftigsten, so daß eigentlich nur dieser letztere der Reaktion zugänglich ist. Dies zeigt sich deutlich beim schon häufig erwähnten Verhalten der Nitrochlorbenzole gegen Alkali, wo nur das schwächere Chlor in Reaktion tritt, wie andererseits beim Chlorbenzol wieder nur die noch schwächeren Wasserstoffatome einer Reaktion zugänglich sind.

Am reaktionsfähigsten ist also bei zwei sich beeinflussenden Substituenten stets der schwächere Substituent, und er läßt sich, wenn keine sterischen Behinderungen sich geltend machen, nur durch einen stärkeren Substituenten ersetzen.

Es wird also im allgemeinen Cl nur durch $NH_2$ und OH austauschbar sein, nicht umgekehrt.

[Wenn trotzdem in einzelnen Fällen die Sulfongruppe durch Halogene verdrängt werden kann, wie das Beispiel der p-Sulfanilsäure [1]) zeigt, oder durch die OH-Gruppe, wie in der Kalischmelze, oder wenn OH und $NH_2$ sich gegenseitig austauschen lassen — unter Zusatz von Sulfiten [2]) wird dies sehr erleichtert. OH und $NH_2$ stehen sich übrigens in ihrer Stärke sehr nahe —, oder wenn die $NH_2$-Gruppe auf dem Wege der Diazotierung sich durch alle möglichen Gruppen ersetzen läßt, so sind dies, abgesehen davon, daß die Diazogruppe ein anderes Valenzbedürfnis, als die $NH_2$-Gruppe haben wird, zum Teil sehr brutale Reaktionen, wie z. B. die Alkalischmelze, und wohl alle durch Massenwirkung zu erklären, wodurch ja eine ganze Anzahl von Reaktionen umgekehrt werden kann. Auch sterische Verhältnisse spielen hier natürlich mit.]

Das Experiment zeigt auch, daß der schwächere Substituent stets um so reaktionsfähiger ist, je schwächer er ist, und je stärker der ihn beeinflussende stärkere Substituent ist. Dies gilt natürlich wieder nur insoweit, als keine störenden sterischen Behinderungen sich bemerkbar machen.

In diesem letzteren Falle, d. h. bei starker, gegenseitiger, sterischer Behinderung zweier Gruppen scheint nun der Austausch, der einen Gruppen wenigstens, selbst gegen einen schwächeren Substituenten leicht stattfinden zu können, wie das Beispiel des ortho-Dinitrobenzols zeigt, welches sich noch leichter, als o-Nitrochlorbenzol in o-Nitrophenol verwandeln läßt. [3])

Ähnliche sterische Verhältnisse bedingen sicher, daß, wie Nölting, Grandmougin, Michel [4]) erwähnen, nur das o- und das p-Nitrophenylazoimid sich direkt mit Alkali verseifen lassen zu dem entsprechenden Nitrophenol und der Stick-

---

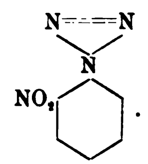
[1]) Brenzinger, Z. f. ang. Ch., S. 131 (1896).

[2]) Siehe z. B. Bucherer, dies. Journ. [2] **70**, 20.

[3]) In ähnlicher Weise dürfte die Tatsache, daß die $\alpha$-Sulfonsäure des Naphtalins, oder die Phenol-o-sulfonsäure, ihre Sulfongruppen so sehr leicht wieder abspalten lassen, ihre Erklärung zum Teil in einem Hinausdrängen durch die sterischen Hinderungen finden können, besonders da ja die Sulfongruppe ein weniger starker Substituent ist, als die Nitrogruppe, und deshalb auch weniger fest sitzt.

[4]) Ber. **25**, 3342 (1892).

stoffwasserstoffsäure, während Phenylazoimid selbst und sein m-Nitroderivat sich nicht verseifen lassen.




In allen Fällen wird man demnach annehmen dürfen, daß stets der stärkste Substituent, welcher keine sterische Behinderungen äußert, — in erster Linie also OH und $NH_2$, — jeden anderen Substituenten verdrängen wird, und diese beiden Gruppen OH und $NH_2$ werden deshalb auch relativ am festesten sitzen, und nicht mehr ohne weiteres durch andere Substituenten austauschbar sein. $NH_2$ selbst wird natürlich durch das wenig stärkere OH sich ohne große Schwierigkeiten stets ersetzen lassen.

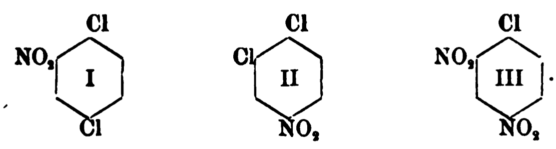
Diese Eigenschaft der beiden Gruppen, zufolge ihrer unwesentlichen sterischen Behinderung oft fester im Kerne zu sitzen, als stärkere Gruppen mit größerer sterischer Behinderung, erinnert daran, daß sie es auch sind, welche, wie ich oben zu erklären versucht habe, aus ähnlichem Grunde die Beständigkeit des Benzolkerns am meisten abzuschwächen vermögen.

Daß sich der Wasserstoff in den Benzolen nicht ohne weiteres durch die ziemlich starke OH- bezw. $NH_2$-Gruppe direkt ersetzen läßt, hängt vor allem damit zusammen, daß es keine geeigneten Verbindungen gibt, welche diese Gruppen in sehr reaktionsfähigem Zustande enthalten und zugleich den durch die Substitution frei werdenden Wasserstoff unschädlich machen können.

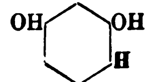
## Gegenseitige Beeinflussung von drei und mehr Substituenten.

Haben wir im Benzolkerne drei und mehr Substituenten sitzen, dann kann, wie das Beispiel des Pikrylchlorids lehrt, durch Zusammenwirken mehrerer ortho- und para-ständiger Substituenten ein solch lockernder Einfluß noch gesteigert werden. So z. B. ist sowohl im 1:4-Dichlor-2-Nitrobenzol (I), wie auch im 1:2-Dichlor-4-Nitrobenzol (II), und im 2:4-Dinitro-

chlorbenzol (III) je das Cl in 1-Stellung in gesteigertem Maße reaktionsfähig.




Ein solcher sich vereinigender ortho- und para-Einfluß erklärt auch die Tatsache, daß, wie v. Pechmann zuerst bei seinen Cumarinsynthesen, aus Acetessigester und Phenolen, feststellen konnte, in diesem und in ähnlichen Fällen nur solche Phenole glatte Kondensationen einzugehen vermögen, welche in meta-Stellung noch eine weitere OH- bezw. $NH_2$-Gruppe stehen haben, daß jedoch eine meta-ständige $NO_2$-Gruppe die Reaktion vollständig unmöglich macht. An dieser Reaktion nimmt nämlich ein Wasserstoffatom teil, welches in ortho-Stellung zu einer OH-Gruppe sich befindet,




und dieser Wasserstoff wird durch eine einzelne OH-Gruppe anscheinend nicht genügend gelockert. Die stärkere Lockerung im Falle des Resorcins befähigt ihn zu einer glatteren Kondensation, und im Falle des m-Nitrophenols endlich kann er infolge sterischer para-Behinderung überhaupt nicht in Reaktion treten.

Sitzt nun in der begünstigten Mittelstellung im Benzolkerne, wo sich die ortho- und para-Einflüsse vereinigen, nicht der schwächste Substituent, wie in den bisher betrachteten Fällen, sondern ein stärkerer Substituent, dann ist es nicht selbstverständlich, daß der sich vereinigende Einfluß der ortho- und para-ständigen Substituenten größer ist, als der Einfluß, der von diesem stärkeren Substituenten selbst ausgeübt wird. Sitzt z. B. in der begünstigten Mittelstellung die starke $NO_2$-Gruppe, dann scheint es in den meisten Fällen den andern, selbst relativ starken Substituenten nicht zu gelingen, die Nitrogruppe selbst am reaktionsfähigsten zu machen. In diesem Falle wird dann ganz einfach die $NO_2$-Gruppe, denjenigen der schwächeren Substituenten am reaktionsfähigsten

machen, welchem gegenüber sie zufolge ihrer Stellung und ihrer Stärke ihren Haupteinfluß geltend machen kann.

Sitzen jedoch zwei starke $NO_2$-Gruppen im Kerne, von denen eine sich in der begünstigten Mittelstellung befindet, dann wird ähnlich, wie im Falle des Dinitrobenzols, eine der beiden Nitrogruppen am reaktionsfähigsten sein können, und zwar die in der begünstigten Mittelstellung stehende Nitrogruppe nur dann, wenn der reaktionsbegünstigende Einfluß, der in dieser Stellung zum Ausdruck kommt, größer ist als die sterische Behinderung, welche ja in dieser Mittelstellung gleichfalls am stärksten zur Äußerung gelangt.

Im allgemeinen scheint es nun, als ob in diesem Falle der Einfluß der sterischen Hinderung überwiegt, so daß, wenn, z. B. unter 3 Substituenten im Benzolkern 2 Nitrogruppen sich befinden, während der dritte Substituent schwächer ist, jedenfalls nicht eine in der Mitte stehende Nitrogruppe am reaktionsfähigsten ist.

Vertauschen wir in den eben angeführten Nitrochlorbenzolen (II) und (III) je die para-Stellungen, dann erhalten wir das 2:4-Dichlornitrobenzol (II), bezw. das 1:2-Dinitro-4-chlorbenzol (III).

$NO_2$, Cl, (II), Cl $\longrightarrow$ $NO_2$, $NH_2$, Cl $\longleftarrow$ $NO_2$, $NO_2$, (III), Cl.

Jetzt steht in beiden Fällen in der günstigen Mittelstellung nicht mehr der schwächste Substituent, sondern die starke $NO_2$-Gruppe.

Im Falle II nun ist diese $NO_2$-Gruppe deshalb nicht am reaktionsfähigsten, weil der Einfluß der beiden Cl nicht ausreicht, und im Falle III deshalb nicht, weil die sterische Behinderung zu groß ist.

In beiden Fällen ist das zu dieser $NO_2$-Gruppe orthoständige Cl bezw. $NO_2$ deswegen am reaktionsfähigsten, weil sich ja auch o-Nitrochlorbenzol und o-Dinitrobenzol leichter umsetzen lassen, als p-Nitrochlorbenzol.

Durch Erhitzen mit Ammoniak wurden diese beiden

Körper auch tatsächlich in dasselbe 5-Chlor-2-Nitranilin übergeführt.[1])

In ähnlicher Weise geht nach Patenten von „Kalle, Biebrich" die 4-Nitro-m-sulfanilsäure beim Verschmelzen mit Alkali in 4-Nitroresorcin über. Hier reagiert indessen zuerst die para-ständige Amidogruppe unter Bildung der 4-Nitrophenol-3-sulfonsäure.

$NO_2$, $SO_3H$, $NH_2$ ⟶ $NO_2$, $SO_3H$, OH ⟶ $NO_2$, OH, OH.

Und ganz ähnlich, wie in unserem eben erwähnten Falle III des 1:2-Dinitro-4-chlorbenzols die in der Mitte stehende Nitrogruppe aus sterischen Gründen nicht am reaktionsfähigsten ist, ist dies auch nicht der Fall bei der in der Mitte stehenden Sulfoxylgruppe der m-Amidobenzoldisulfonsäure, welche nach G. Schultz[2]) übrigens eine 2:5-Disulfonsäure ist.

Man erhält aus ihr beim Verschmelzen mit Alkali die bekannte Öhlersche Amidophenolsulfonsäure „III", welche nach Schultz demnach eine 3-Amidophenol-4-sulfonsäure sein müßte.

$SO_3H$, $NH_2$, $SO_3H$ ⟶ $SO_3H$, $NH_2$, „III", OH.

Daß es jedoch möglich ist, daß der in der meistbegünstigten Mittelstellung sitzende stärkste Substituent infolge des additionellen Einflusses von weniger starken Substituenten am reaktionsfähigsten gemacht werden kann, zeigt folgendes Beispiel.

Ich habe nämlich beobachtet, daß sich beim Kochen eines Gemisches der beiden 1:4-Dichlor-3- bezw. 5-Nitrobenzol-6-sulfonsäuren mit verdünnter wässeriger Natronlauge sofort beträchtliche Mengen von salpetriger Säure abspalten.

---

[1]) II = Körner, J.B. 1875, S. 351. III = Laubenheimer, Ber. 9, 1826 (1876).

[2]) Ber. 39, 3345 (1906).

Cl Cl
$SO_3H$ $SO_3H$
$NO_2$ I II $NO_2$ .
Cl Cl

Eine genaue Trennung der beiden Nitrosäuren war mir damals nicht geglückt, so daß ich nicht bestimmt sagen kann, ob beide Säuren bei dieser Operation ihre $NO_2$-Gruppe abspalten, oder nur die Säure II, bei welcher die Nitrogruppe ja sicher weniger fest sitzt.

Nach dem Verhalten der eben erwähnten 4-Nitro-m-sulfanilsäure zu schließen, möchte ich glauben, daß nur bei Säure II diese Abspaltung der Nitrogruppe stattfindet.

### Sekundäre Lockerungen im Benzolkern.

In ganz ähnlicher Weise, wie durch Kräfteverschiebung, hervorgerufen durch eingetretene Substituenten, Lockerungen der Bindungen mit ortho- und para-ständigen Substituenten hervorgerufen werden, sind nun substituierte Gruppen befähigt, durch eine ihrerseits stattfindende Lockerung von Bindungen innerhalb der Gruppe sich selbst stärker an der Bindung mit dem Ringe zu beteiligen. Auf diese Weise sind die anfangs erwähnten Fälle zu erklären, daß z. B. 2:4-Dinitrotoluol sich mit Nitrosodimethylanilin in der Methylgruppe kondensieren läßt.

Diese Methylgruppe selbst ist sehr fest mit dem Kern verbunden, obwohl sie nur ein schwaches Valenzbedürfnis äußert, was eigentlich im Widerspruch zu dem oben Gesagten steht, daß der schwächste Substituent auch am wenigsten fest im Kerne sitze.

Man muß aber bedenken, daß der Kohlenstoff ein sehr starker Substituent ist, und daß er in diesem Falle, wozu er als 4-wertiges Atom befähigt ist, große Valenzüberschüsse von seinen 3 Wasserstoffbindungen her übrig hat, so daß er mit geringem Affinitätszuschuß von seiten des Benzolkerns auskommt. Er betätigt sich sogar insofern sehr normal, als er diese Bindung mit dem Kerne auf Kosten der Festigkeit seiner eigenen Wasserstoffbindungen verstärkt. Also muß auch hier der schwächste Substituent, der Wasserstoff, nachgeben, und hat die lockerste Bindung.

Bei gewöhnlicher Temperatur gelingt es dem nicht substituierten Toluol nun anscheinend nicht, die Methylgruppe zur größtmöglichen Beischaffung von Affinität zu veranlassen auf Kosten der Methylwasserstoffbindungen. Deswegen tritt beim Chlorieren in der Kälte das Cl nur in den Kern ein. Beim Erhitzen, oder auch schon beim Bestrahlen mit Sonnenlicht, gelingt es jedoch dem Toluol, die durch Eintritt der Methyl-Gruppe nötig gewesene Kräfteverschiebung auf Kosten der Methylwasserstoffatome auf ein Mindestmaß zu beschränken, so daß jetzt die Methylwasserstoffbindungen lockerer sind, als die Bindungen mit den ortho- und para-ständigen Wasserstoffatomen. Deshalb wird in der Hitze oder beim Bestrahlen mit Sonnenlicht das Toluol nicht im Kerne, sondern nur in der Seitenkette chloriert.

Aus diesem Verhalten der Methyl-Gruppe darf man schließen, daß für die Festigkeit der Bindung einer Gruppe an den Kern nicht die Stärke der ganzen Gruppe maßgebend ist, sondern daß die Stärke des diese Bindung vermittelnden Atoms für diese Festigkeit ausschlaggebend ist, soweit ihm genügend Affinität zur Verfügung steht; eine Beeinflussung dieser Festigkeit scheint dann nur infolge sterischer Behinderung möglich zu sein.

Als sicher darf man jedoch wohl annehmen, daß mit der fortschreitenden Reihe H, Cl, $NH_2$, OH die Festigkeit der Bindung zwischen Kern und Substituenten zunimmt.

Diese eben erklärten sekundären Lockerungen kann man anscheinend bei allen Gruppen beobachten.

Hierher gehört wohl schon die Leichtigkeit, mit der sich eine Nitogruppe zur Amidogruppe reduzieren läßt, was doch viel leichter geht, als z. B. die Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak.

Auch die Möglichkeit, die CN-Gruppe leicht zu verseifen, ist wohl nur durch sekundäre Lockerung zu erklären.

Selbst in der $NH_2$-Gruppe sind die Wasserstoffatome schon reaktionsfähiger, als im Ammoniak, was das Verhalten beim Acetylieren beweist.

Ja durch die Untersuchungen von Ulffers und v. Janson[1])

---

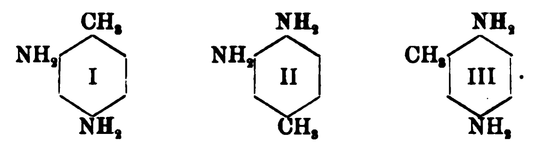
[1]) Ber. 27, 93 (1894).

ist es sogar erwiesen, daß z. B. o- und p-Nitro- und Brom-Aniline zufolge ihrer Substitutionen in hohem Maße die Befähigung erhalten haben, jetzt sogar 2 Acetylgruppen mit Leichtigkeit in die $NH_2$-Gruppe einführen zu lassen, und ich selbst konnte schon die Richtigkeit dieser Beobachtungen bestätigen, wobei jedoch andere nicht negative Substituenten diese Begünstigung hervorgerufen haben.[1])

Sterische Behinderungen scheinen sich auch hierbei, wie zu erwarten ist, bemerkbar zu machen, z. B. bei den Nitranilinen.

Vor einiger Zeit ist C. Bülow der Frage näher getreten, in welcher Weise durch den Eintritt von Substituenten in den Kern von Phenylendiaminen der Charakter der beiden Amidogruppen verändert wird.

Er untersuchte einige isomere Toluylendiamine, und fand, daß beim 2:4-Toluylendiamin (I) die 4-Amidogruppe am leichtesten ihre Wasserstoffatome substituieren läßt, eine Tatsache, welche auch schon früher von Treimann[2]) festgestellt worden war.




Beim 3:4-Toluylendiamin (II) war es wieder die 4-Amidogruppe, welche am reaktionsfähigsten war, und beim 2:5-Toluylendiamin (III) zeigte die 2-Amidogruppe diese Eigenschaft.[3])

Bülow nahm nun an, daß die betreffenden Amidogruppen deswegen am leichtesten sich substituieren lassen, weil sie den stärksten basischen Charakter äußern. Man ist jedoch m. E. nicht[4]) berechtigt, diesen Schluß zu ziehen, da Substitutionen doch eine ganz andere Art von Reaktion darstellen, als z. B. Salzbildungen, welche in diesem Falle auf einer Addition be-

[1]) H. v. Pechmann u. Jul. Obermiller, Ber. 34, 665 (1901).

[2]) Ber. 3, 221.

[3]) Bülow u. List, Ber. 35, 185 u. 681 (1902).

[4]) F. B. Dains, C. Bl. 1906 (II) 1186, hat nachgewiesen, daß in einem Gemische von zwei Aminen sich das negativere zuerst acetyliert, das positivere dagegen zuerst Salze bildet.

ruhen, und zudem ist ja durch die eben erwähnten Untersuchungen von Ulffers und v. Janson erwiesen, daß z. B. Tribromanilin, welches doch sicher eine schwächere Base ist, als Anilin, sich trotzdem, oder vielleicht gerade deshalb (s. unten), leichter diacetylieren läßt.

Im Falle der Toluylendiamine II und III zeigt es sich, daß eben die gesteigerten sekundären Lockerungen innerhalb der, in der meistbegünstigten Stellung stehenden, Amidogruppe diese Substitutionsreaktion begünstigt haben, und im Falle I, wo die Amidogruppen nur unter dem Einfluß der schwachen Methylgruppe stehen, muß wohl die von der ortho-Stellung ausgehende sterische Behinderung — im Gegensatz zur para-Stellung — größer sein, als ihre Reaktionsbegünstigung.

Die Tatsache, daß o- und p-Nitrodiazobenzole leichter kuppeln, als Diazobenzol, ist wohl auch, zum Teil wenigstens, durch den stark reaktionsfördernden Einfluß der Substituenten, welcher sich über die 2 Stickstoffatome hinaus erstreckt, zu erklären.

Endlich macht sich ein solcher reaktionsbefördernder Einfluß speziell dem Wasserstoffe einer OH-, COOH- oder $SO_3H$-Gruppe gegenüber geltend, wodurch der Säurecharakter dieser Verbindungen gesteigert wird. Dies ist wohl auch der Grund, warum das Phenol selbst schon schwachsauren Charakter hat (= einfache sekundäre Lockerung).

Deshalb wird dieser saure Charakter nicht nur durch günstige Stellungen der Nitrogruppen in der Reihenfolge meta : para : ortho gesteigert, sondern es scheint, natürlich neben dem elektrischen Charakter des Substituenten, einzig und allein die Stärke des Einflusses des betreffenden Substituenten maßgebend zu sein.

Für diese Behauptung, mit der ich etwas vorgegriffen habe, werde ich am Schlusse meiner Ausführungen eine Reihe von Beweisen anführen können.

V. Meyer[1]) fand anläßlich seiner Untersuchungen über sterische Behinderungen bei Esterbildungen, daß merkwürdigerweise von den beiden isomeren Säuren,

[1]) Siehe Jul. Schmidt, Kernsubstitutionen.

$NO_2$ — I — COOH / $COOC_5H_{11}$ $NO_2$ — II — $COOC_5H_{11}$ / COOH

nicht, wie seinem Gesetze der verhindernden ortho-Stellungen nach zu schließen wäre, die Säure II sich leichter verestert, sondern die Säure I. Er konnte sich diese Tatsache nicht erklären, da er nur die sterische Behinderung einer orthoständigen Nitrogruppe erkannte, nicht aber deren reaktionsbefördernden Einfluß, welcher hier ganz speziell eine gesteigerte Acidität der Carboxylgruppe hervorgerufen haben dürfte, so daß also Säure I stärker wäre, als Säure II. Die sterische Behinderung bei Säure I reicht anscheinend nicht aus, um diese Steigerung der Acidität bezw. Reaktionsfähigkeit wieder zu paralysieren.

Ganz analog dürfte wohl auch die Erklärung eines weiteren Ausnahmefalles zu deuten sein, der die sterische Behinderung von Hydrazonbildungen betrifft. Dittrich und V. Meyer[1]) fanden nämlich, daß die Mesitylglyoxylsäure, was auch zu erwarten war, verhältnismäßig schwer ein Hydrazon liefert, daß aber die Dinitro-mesitylglyoxylsäure sehr leicht mit Hydrazinen in Reaktion tritt. Die durch die zwei Nitrogruppen gesteigerte Lockerung der Methylgruppen, bezw. ihrer Wasserstoffatome, wird in diesem Falle wohl ein leichteres Beiseitedrängen derselben durch die Hydrazogruppe gestatten.

COOH — CO — $CH_3$, $CH_3$, $NO_2$, $NO_2$, $CH_3$.

## Geht einer Substitution in einem aromatischen Kerne eine Addition voraus?

Ob die von Kékulé befürwortete Auffassung, daß den Substitutionen allgemein eine Addition vorausgeht, sich aufrecht erhalten läßt, ist sehr die Frage. Bei normalen Äthylen-

[1]) Ann. Chem. 264, 144.

bindungen mag dies ja zutreffend sein; aber, selbst wenn die Kekulésche Annahme von 3 Äthylenbindungen im Benzolkern ganz richtig wäre, würden diese eben nach ihrem ganzen Verhalten nicht als normale Äthylenbindungen anzusehen sein. Nach den Erklärungsversuchen, welchen diese Zeilen gewidmet sind, ist jedenfalls für den Benzolkern die einfache Substitution das wahrscheinlichere, ich erinnere z. B. nur an den Austausch von Cl gegen OH in den Nitrochlorbenzolen, wo man doch wohl nicht von einer vorhergehenden Anlagerung von NaOH reden kann.

Für die Annahme einer direkten Substitution scheint auch die Tatsache zu sprechen, daß, wie von V. Meyer[1]) festgestellt wurde, Benzol und eine Reihe polymethylierter Benzole nach der Friedel-Craftsschen Reaktion nur eine Acetylgruppe einzuführen gestatten, daß aber zwei Acetylgruppen sich einführen lassen, wenn ihnen Gelegenheit geboten ist, zwischen 2 Methylgruppen in ortho-Stellung zu treten.

Wenn auch, was aus dieser Reaktion erhellt, die zu den Methylgruppen ortho-ständigen Wasserstoffatome dadurch sehr reaktionsfähig geworden sind, so üben doch sicher diese 2 Methylgruppen schon eine derartige Platzversperrung aus, daß in diesem Falle die Begünstigung der Reaktion, mit gleichzeitiger Addition, wohl ausgeschlossen ist. Eine solche von den Methylgruppen ausgehende Platzversperrung wird schon deshalb sehr wahrscheinlich gemacht, weil das symmetrische Trimethylbenzol, das Mesitylen, keine 3 Acetylgruppen eintreten läßt. Durch die zwei eingetretenen Acetylgruppen werden wohl eben die durch sie gelockerten Methylgruppen derart auseinandergedrängt, daß sie das dritte Wasserstoffatom sterisch behindern. Dies erinnert an das oben erwähnte Verhalten der Dinitromesitylglyoxylsäure gegen Hydrazin, nur scheinen in diesem letzteren Falle die gelockerten Methylgruppen von der großen Hydrazogruppe leichter beiseite gedrängt zu werden, während im vorliegenden Falle des Diacetylmesitylens der vorhandene kleine Wasserstoff sich den Zutritt zur Reaktion einfach nicht verschaffen kann.

---

[1]) Ber. 29, 2565 (1896).

CH₃ H CH₃ / CH₃.CO —CO.CH₃ / CH₃

Selbst wenn sich in einzelnen Fällen Additionsprodukte eines Benzols darstellen lassen sollten, so könnten dieselben sehr wohl infolge einer Nebenreaktion, oder durch sonstige besondere Reaktionsbedingungen entstanden sein, und brauchen nicht die Regel zu bilden. Und wenn ein solches Additionsprodukt dann sehr leicht z. B. HBr abspalten würde, um etwa in Brombenzol überzugehen, dann käme darin vielleicht nur das in sicher sehr hohem Maße vorhandene Bestreben[1]) des Benzolkerns zum Ausdrucke, sein Gleichgewicht wieder herzustellen.

Und Beobachtungen, die an anderen Kernen gemacht worden sind, dürfen nicht ohne weiteres auf den Benzolkern übertragen werden.

Das Hayducksche Phenanthren-9 : 10-dibromid, welches durch direkte Addition von Br an Phenanthren sich bildet, geht ja allerdings sehr leicht unter Abspaltung von HBr in 9-Brom-Phenanthren über. Ein solches Verhalten erinnert nun stark an eine echte Äthylenbindung, und ich habe schon oben darauf aufmerksam gemacht, daß der mittlere Benzolkern des Phenanthrens, nach Annahme der v. Baeyerschen Benzolformel für die beideren äußeren Ringe, jedenfalls eine solch echte Äthylenbindung enthalten wird:

CH══CH / 9 10

In ähnlicher Weise hat Jul. Schmidt[2]) beobachtet, daß auch salpetrige Säure, unter Selbstoxydation übrigens, in ganz eigenartiger Weise sich an derselben Stelle anlagert, um schließlich beim Erhitzen unter Wasseraustritt in 9-Nitrophenanthren überzugehen.

---

[1]) Vielleicht ist der Grund hierfür zu suchen in einem gewissen Bestreben der Pseudobindungen, in echte Bindungen überzugehen.

[2]) Ber. 33, 3254 (1900).

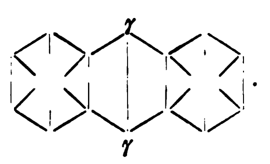
Auch die für einen echten aromatischen Kohlenwasserstoff überraschende Tatsache, daß sich beim Oxydieren das 9:10-ortho-Chinon bildet, weist darauf hin, daß der Zustand des mittleren Ringes nicht derselbe ist, wie der der beiden äußeren Ringe.

Dieses o-Chinon erinnert übrigens in seinem Verhalten in hohem Maße an einfache, aliphatische $\alpha$-Diketone, wie z. B. das Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, indem es, ganz analog wie dieses, beim Kochen mit Natronlauge in die Diphenylenglycolsäure übergeht:

CO—CO → COOH | C(OH)

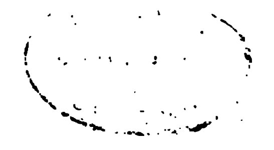
Ähnliches Verhalten zeigt auch das $\beta$-Naphtochinon, welches ja auch (d. h. Naphtalin), wie ich oben erwähnt habe, sicher nicht aus zwei echten Benzolringen besteht.

Was nun den **Anthracenring** betrifft, so scheinen hier gleichfalls nur die zwei äußeren Ringe echte Benzolringe zu sein, wie ja auch ganz allgemein im mittleren Ringe eine echte para-Bindung angenommen wird, was nach der v. Baeyerschen Zentralformel sich ganz von selbst ergibt:




Es haben jedoch die 2 $\gamma$-Kohlenstoffatome des Anthracens noch einen sehr ausgesprochenen aromatischen Charakter, im Gegensatze zu den Kohlenstoffatomen 9 und 10 des Phenanthrens, so daß man wohl annehmen darf, daß im Anthracen diese angenommene para-Bindung aus zwei para-ständigen Zentralvalenzen besteht, also nur eine Pseudobindung ist. Wenn trotzdem diese beiden $\gamma$-Kohlenstoffatome in ähnlicher Weise, wie es beim Phenanthren der Fall ist, Additionsprodukte mit Salpetersäure geben können, welche sich schließlich unter Wasserabspaltung in 9-Nitroanthracen verwandeln, so muß man bedenken, daß der mittlere Kern des Anthracens große Ähnlich-





keit mit einem tetrahydrürten Benzole hat, und schon deshalb einen gesteigerten aliphatischen Charakter äußern muß.

Daß aber dieser aliphatische Charakter nicht so ausgesprochen ist, wie beim Phenanthren, dafür spricht, daß bei der in $\gamma$-Stellung stattfindenden Chlorierung Additionsprodukte bisher nicht erhalten wurden.

$\gamma$-Dihydroanthracen geht, wie ich oben schon erwähnt habe, beim Erhitzen leicht unter Abspaltung von Wasserstoff wieder in Anthracen über, was bei Dihydrophenanthren jedenfalls nicht so leicht geht. Dies weist darauf hin, daß die $\gamma$-Kohlenstoffatome des Anthracens noch in einem deutlichen aromatischen Zustande, d. h. mit Zentralvalenzen, sich befinden, so daß nach Abspaltung der 2 Hydro-Wasserstoffatome die dadurch frei werdende Affinität ausreicht zur Betätigung einer Pseudobindung durch die Zentralvalenzen. Würde dadurch eine echte para-Bindung entstehen, so müßte man eigentlich erwarten, daß die Abspaltung der Wasserstoffatome hier ebenso schwer geht, wie beim Dihydrophenanthren, d. h. erst bei noch höherer Temperatur, wo ja ganz allgemein das Auftreten von Doppelbindungen unter Abspaltung von Wasserstoff beobachtet wird.

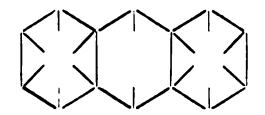
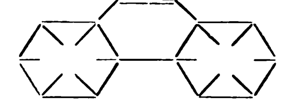
In umgekehrter Weise ist zu erwarten, daß, besonders bei einem tetrahydrürten Benzole, die Lösung einer Pseudobindung leichter möglich ist, als die Lösung einer echten Bindung. Und diese Annahme würde volle Bestätigung darin finden, daß Anthracen sich viel leichter zum Chinon oxydieren läßt, als Phenanthren, eine Eigenschaft, welche ja direkt als Trennungsmethode benützt werden kann.

Auch die Tatsache, daß Anthrachinon beim Erhitzen mit HJ wieder in Anthracen übergeht, während Phenanthrenchinon nur bis zum Phenanthrol (welches in aliphatischer Weise auch in der Enolformel reagieren kann) reduziert wird, spricht für den Gegensatz der beiden in Frage kommenden Bindungsarten.

$CH_2$—CO

Die Ähnlichkeit von Phenanthrenchinon mit dem aliphatischen Diketon Benzil habe ich früher schon erwähnt.

Ich glaube deshalb, daß es berechtigt ist, bei Annahme der Zentralformeln, selbst in hydrürten Benzolen noch Zentralvalenzen anzunehmen, und daß man vielleicht gerade den aromatischen Charakter am besten dadurch zum Ausdruck bringen kann. Ich schlage deshalb für Anthracen und Phenanthren folgende 2 Formeln vor:

## Hexanitroäthan. Triphenylmethyl-Gomberg. Acetylen. Cyan.

Ich habe oben den Vorschlag gemacht, das Valenzbedürfnis-C des Kohlenstoffs für größer als eine Kohlenstoffdurchschnittsvalenz anzunehmen. Dann wird uns z. B. die Beständigkeit der Paraffine ohne weiteres klar, da die Wasserstoffatome eben keine großen Affinitätsansprüche stellen, wodurch für die Kohlenstoffbindungen genügende Affinität übrig bleibt, und die ziemlich symmetrische Verteilung der Kräfte dürfte der Festigkeit dieser Paraffine sehr zugute kommen.

Wenn wir das Valenzbedürfnis-C der Nitrogruppe dann etwa auf den Wert einer Kohlenstoffdurchschnittsvalenz festsetzen, wird es uns verständlich erscheinen, daß Tetranitromethan existenzfähig ist, da ja jede Nitrogruppe ihre gewünschte, ungeschwächte Kohlenstoffvalenz zur Verfügung hat.

Anders ist das beim Hexanitroäthan, dessen Darstellung Hantzsch in jüngster Zeit trotz größter Bemühungen nicht gelang.[1]) Die beiden Trinitromethylreste, aus denen sich dieser Körper zusammensetzt, haben bereits je 3 Durchschnittsvalenzen ihres Kohlenstoffs verbraucht, und sind wohl auch nicht in der Lage, in ähnlicher Weise, wie ich den lockernden Einfluß der Substituenten im Benzolkern zu erklären versucht habe, durch ausreichende Lockerungen innerhalb der Nitrogruppe die für die Bindung der zwei Äthankohlenstoffatome

---

[1]) Ber. 39, 2478 (1906).

fehlende Menge Affinität zu beschaffen, und eine einfache Kohlenstoffdurchschnittsvalenz genügt ja nach dieser Annahme für die Bindung nicht. Demnach wäre also die Existenz dieses Hexanitroäthans einfach nicht möglich, oder mindestens wäre dieser Körper sehr labil.

Anders ist dies beim Tetraphenylmethan. Der Phenylrest kann, nach unserer Annahme, zur Befestigung von stärkeren Gruppen durch Schwächung der Bindung mit ortho- und para-ständigen Wasserstoffatomen, und der entsprechenden Zentralvalenzen, Affinität zur Verstärkung heranziehen. Von diesem Gesichtspunkte aus läßt sich die bewiesene Existenzfähigkeit des Tetraphenylmethans erklären, da dann eben von seiten der 4 Phenylreste so viel Affinität beigebracht werden kann, daß zur Bindung die 4 zur Verfügung stehenden Methankohlenstoffdurchschnittsvalenzen ausreichen.

Schwieriger schon ist dieser Ausgleich beim Hexaphenyläthan, wo von seiten des Äthanrestes

$$>C-C<$$

keine 6 vollen Kohlenstoffdurchschnittsvalenzen mehr zur Verfügung gestellt werden können, da ja die Bindung der 2 Methylreste zu Äthan schon mehr als eine Kohlenstoffdurchschnittsvalenz verbraucht. In diesem Falle muß eine noch größere Affinitätsmenge von den Phenylresten beschafft werden, und sie sind vielleicht hier an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt. Und wenn Hantzsch (a. a. O.) glaubt, daß das Triphenylmethyl von Gomberg nichts anderes sei, als ein ganz normales Hexaphenyläthan, bei welchem die Bindung zwischen den zwei Triphenylmethylresten nur sehr labil sei, so möchte ich ihm von diesem Gesichtspunkte aus sehr beipflichten.

Die von Hantzsch angeführte Zersetzlichkeit des Kakodyls $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$, sowie des Tetraphenylhydrazins $(C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)_2$, würde sich auf diese Weise vielleicht ebenso erklären lassen; und auch die Zersetzlichkeit der Diazogruppe, welche in dem Maße, als es ihr möglich ist, größere Affinitätsmengen zur Verstärkung heranzuziehen, beständiger wird, weist auf ähnliche hier bestehende Verhältnisse

hin. Dies zeigt genau die Zunahme der Beständigkeit bei den Diazoparaffinen, Diazobenzol und Azobenzol.

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5.N{=}NOH \longrightarrow C_6H_5.N{=}N.C_6H_5.$$

In derselben Weise würde sich eine wachsende Beständigkeit von Hexaphenyläthan, Tetraphenylmethan und Diphenyl ergeben,

$$\begin{matrix}C_6H_5\diagdown & & \diagup C_6H_5\\ C_6H_5-C & - & C-C_6H_5\\ C_6H_5\diagup & & \diagdown C_6H_5\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_6H_5\diagdown & \\ C_6H_5-C & -C_6H_5\\ C_6H_5\diagup & \end{matrix} \qquad \bigcirc\!\!-C-C_6H_5,$$

da hier dem einen Kohlenstoffatome in jedem folgendem Falle mehr Affinität zur Verfügung steht.

Wenn dem symmetrischen Diphenyldibiphenylenäthan nun

$$\begin{matrix}C_6H_5\diagdown & & \diagup C_6H_5\\ \left[\begin{matrix}C_6H_4-\\ C_6H_4\diagup\end{matrix}\right.C & - & C\left.\begin{matrix}-C_6H_4\\ \diagdown C_6H_4\end{matrix}\right]\end{matrix}$$

eine größere Beständigkeit zukommt, als dem ähnlichen Hexaphenyläthan, so darf man nicht vergessen, daß im Biphenylenrest, infolge der Verbindung der beiden Phenylreste miteinander, eine wesentliche Störung des Gleichgewichtes anzunehmen ist. Dadurch kann vielleicht eine Art Affinitätsüberschuß an einer andern Stelle auftreten, durch dessen Ablenkung — z. B. zur Stärkung der Bindung der zwei Äthankohlenstoffatome in diesem Diphenyldibiphenylenäthan — diese Gleichgewichtsstörung vermindert werden könnte, so daß es immerhin denkbar wäre, daß deshalb der Biphenylenrest relativ mehr Affinität in einer Valenz zur Verfügung stellen kann, als ein Phenylrest. In ähnlicher Weise wird man dann bei dem stark in Anspruch genommenen Benzolkerne eine Art solchen gesteigerten Affinitätsüberschusses annehmen können, durch dessen Ablenkung ein größeres Gleichgewicht erzielt würde, und man würde dann darin vielleicht die Erklärung finden können, warum die stark substituierten Benzole, wie Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Trinitrobenzol in der Lage sind, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen eine Art von Doppelsalzen zu bilden.

Eine derartige Erklärung kann aber nur davon ausgehen,

daß die Zentralvalenzen im Benzolkerne keine echten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen eingegangen haben, weshalb sie in höherem Maße eben auch geschwächt werden können.

Was nun endlich das Acetylen anbetrifft, so findet die Zersetzlichkeit bezw. Explosivität desselben vielleicht keine genügende Erklärung in seinem endothermischen Charakter, sowie in einer angenommenen gewissen Spannung, welche man sich entstanden gedacht hat durch die aus ihrer natürlichen Richtung abgelenkten Valenzen des Kohlenstoffs.

Wenn man aber bedenkt, daß tatsächlich zu einer echten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung mehr als eine Kohlenstoffdurchschnittsvalenz nötig ist, und daß dann bei den drei Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen des Acetylens die vierte übrig gebliebene Valenz selbst für den anspruchslosen Wasserstoff etwas knapp geworden ist, dann kann man verstehen, daß dadurch die Zersetzlichkeit bezw. Explosivität dieses Körpers gesteigert werden kann. Dann würde aber in ähnlichem Sinn, wie wir den orientierenden Einfluß im Benzolkerne zu erklären versucht haben, dieser Wasserstoff eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit zeigen, und das ist auch tatsächlich der Fall. Acetylen zeigt ja ähnliche Eigenschaften, wie eine schwache Säure. Eine echte Säure wird es allerdings schon deshalb nicht sein, weil das Salz mit einer relativ starken Base — das Kalksalz (Calciumcarbid) — außerordentlich leicht und anscheinend etwa quantitativ mit selbst geringsten Wassermengen sich umsetzt zu Acetylen und Calciumhydroxyd.

Wenn der Grund der großen Zersetzlichkeit des Acetylens zum Teil im Fehlen der nötigen Affinität liegt, dann müßte ein Ersatz des Wasserstoffs durch Substituenten mit größerem Valenzbedürfnis diese Explosivität noch erhöhen.

Diese ist nun tatsächlich in hohem Maße gesteigert beim Acetylensilber und beim Acetylenkupfer, deren Bildung übrigens wohl nur infolge einer Massenwirkung und auf Grund ihrer Unlöslichkeit erklärbar ist.

Auch sehr verständlich ist so die Eigenschaft des acetylendicarbonsauren Silbers, beim Zusatz von selbst sehr wenig Wasser sofort Kohlensäure abzuspalten unter Bildung von Acetylensilber. Vielleicht ist dieses acetylendicarbonsaure Silber etwas löslich und sein Anion

$$\begin{array}{l} C-COO' \\ \| \\ C-COO' \end{array}$$

spaltet dann sofort Kohlensäure ab, da zwischen dem stark beanspruchten Acetylenkohlenstoff und der Carboxylgruppe doch nur eine sehr labile Bindung bestehen kann. Die beiden Reste vereinigen sich dann zu dem unlöslichen Acetylensilber.

In ganz ähnlicher Weise ist natürlich auch die bekannte Tatsache zu erklären, daß kompliziertere organische Carbonsäuren große Neigung zeigen, beim Kochen oder Schmelzen eine oder mehrere Carboxylgruppen in Gestalt von Kohlensäure abzuspalten.

Wenn also die große Zersetzlichkeit des Acetylens zum Teil abhängig ist von der dreifachen Kohlenstoffbindung, dann ist der v. Baeyerschen Benzolformel wieder der Vorzug zu geben, weil sie die einzige Benzolformel ist, welche keine drei echten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen hat, und welche gestattet, die Beständigkeit des durch Polymerisation des unbeständigen Acetylens entstehenden Benzols genügend zu erklären. Dann wären die sechs Zentralvalenzen dieser Formel schwächer, als die normalen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen, und würden eben nur im Sinne der Massenanziehung sich zu Pseudobindungen vereinigen können, welche noch befähigt sind, die Festigkeit des Ringes zu steigern.

Aus der Beständigkeit des dem Diphenyl entsprechenden Phenylpyridins folgt, daß auch dem Pyridinringe, was ja schon früher von Bamberger und v. Pechmann befürwortet wurde, eine Zentralformel zukommen muß, weil man sich andernfalls nicht vorstellen könnte, daß der betreffende phenylsubstituierte Kohlenstoff des Pyridins vier echte Kohlenstoffbindungen aushalten kann, wobei ihm doch höchstens die Überschüsse eines einzigen Phenylrestes zur Verfügung stehen würden, während dem betreffenden Kohlenstoffe des Hexaphenyläthans hierzu die Überschüsse von sogar drei Phenylresten zur Verfügung stehen. Also müssen sowohl beim Diphenyl, wie beim Phenylpyridin beide Ringe Zentralvalenzen haben,

N,

da ja das Beispiel des Acetylens zu zeigen scheint, daß auch für Doppelbindungen das Mindestmaß der für echte Einzelbindungen nötigen Affinität durchaus notwendig ist.

Das weist auch darauf hin, daß die para-Bindung des Anthracens mindestens eine sehr labile, wenn nicht gar eine Pseudobindung ist. Es liegen bei ihm ja ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie beim Hexaphenyläthan,

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & & & C_6H_5 \\ C_6H_5 & - C - & & - C - & C_6H_5 \\ C_6H_5 & & & & C_6H_5 \end{matrix} \qquad CH \cdots CH,$$

nur stehen dem letzteren (d. h. Hexaphenyläthan) für die Bindung der beiden Äthankohlenstoffatome die Überschüsse von sechs Phenylresten zur Verfügung, dem Anthracen jedoch nur die Überschüsse von zwei Wasserstoffbindungen und von zwei Phenylenresten — allerdings an vier Angriffspunkten —, und wenn ich oben die Vermutung geäußert habe, daß nach erfolgter Substitution im Benzolkerne vielleicht an einer anderen Stelle des Benzolkerns deshalb größere Affinitätsüberschüsse zur Verfügung gestellt werden könnten, als vorher, um dadurch die Gleichgewichtsstörung etwas zu verringern, so wird diese andere Stelle doch wohl niemals die ortho-Stellung sein können, wie es beim Anthracen der Fall ist, so daß man wohl annehmen darf, daß der para-Bindung des Anthracens tatsächlich noch weniger Affinität zur Verfügung steht, als der Äthanbindung des Hexaphenyläthans.

Wie ich oben bemerkte, habe ich aus dem Verhalten des Pyridins geschlossen, daß der Stickstoff ein noch stärkerer Substituent ist, als die Methingruppe, und dann vielleicht auch als der Kohlenstoff selbst.

[CH ist allerdings sicher etwas schwächer, als der Kohlenstoff selbst, da dem CH schon etwas Überschuß von seiten der anspruchslosen Wasserstoffbindung zu Gebote steht, wodurch sich sein Valenzbedürfnis etwas vermindert].

Dann muß, wenn ich im Acetylen die eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetze, eine Verbindung resultieren, welche

noch weniger beständig ist, als Acetylen. Dies scheint beim echten Cyanwasserstoff CH≡N auch zuzutreffen, welcher nach Nef[1]) nur in der Isoform C=NH existiert, und bei dem die Annahme einer tautomeren Form sogar absolut auszuschließen sei. Die Giftigkeit desselben steht übrigens sicher im engsten Zusammenhang mit der Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs, welcher nach Nef eine außerordentlich große Neigung zeigt, durch Additionen in den 4-wertigen Zustand überzugehen, wodurch seine Wirkung auf dem Blutfarbstoff sich ohne weiteres erklären würde.

Dann ist das giftige Dicyan wohl auch nicht das echte Nitril der Oxalsäure, sondern es ist, ganz seiner Bildungsweise aus Cyaniden entsprechend, nur durch die Stickstoffatome[2]) verbunden: C=N—N=C.

Eine noch geringere Beständigkeit, als der echte Cyanwasserstoff CH≡N, müßte nun die echte Cyansäure OH—C≡N besitzen. Dieselbe ist allerdings, im Gegensatz zum Cyanwasserstoff, im freien Zustande bekannt, doch vielleicht nur deshalb, weil sich ihr Wasserstoff nicht so leicht umlagern kann, da er hier den größeren Weg zum jetzt $\beta$-ständigen Stickstoffe zurückzulegen hat. Seine Salze und seine Ester sind jedoch nur in der Isoform bekannt, und die Cyansäure selbst verwandelt sich bei 0° schon explosionsartig in das polymere, sicher ringförmige Cyamelid. Selbst die beständigere Isocyansäure CO=NH geht schon in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die ringförmige Cyanursäure über, welche einfach als Phloroglucin aufzufassen ist, dessen drei Methingruppen durch Stickstoff ersetzt sind. Auch Cyanwasserstoff selbst geht unter denselben Verhältnissen, nur noch langsamer, was auch zu erwarten ist, in das sicher ringförmige $(CNH)_3$ über.

Also finden wir auch bei der Cyansäure, nur ausgesprochener als beim Acetylen und Cyanwasserstoff, sehr labile Bindungen, und das Bestreben ausgebildet, in beständigere Ringsysteme überzugehen. Diese Beständigkeit wird bei allen

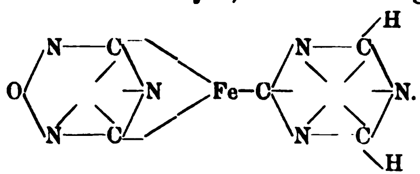
---

[1]) Ann. Chem. 287, 265.

[2]) Das Valenzbedürfnis, welches der Stickstoff dem zweiwertigen Kohlenstoffe gegenüber äußert, kann ein anderes sein, oder aber kann es der zweiwertige Kohlenstoff vielleicht besser erfüllen.

diesen Ringen nur darauf zurückgeführt werden können, daß echte Bindungen in die weniger Affinität beanspruchenden Pseudobindungen übergehen.

Dann sind vielleicht auch in einigen Komplexen der Cyanwasserstoffsäure, z. B. bei den beständigen Ferrocyanwasserstoffsäuren, welche keine Giftwirkung mehr äußern, Ringbildungen im Sinne des Benzols anzunehmen, wofür auch die Sechszahl des Cyankomplexes, was zwei Ringsystemen entsprechen würde, zu sprechen scheint. Bei der Nitroprussidwasserstoffsäure würde dann einfach in dem einen benzolähnlichen Ringe eine Methingruppe durch Sauerstoff ersetzt zu denken sein. Ein dazu ortho-ständiger Stickstoff würde dann wohl, ähnlich wie im Stickoxyde, nur zweiwertig sein.




Die Annahme ähnlicher Ringe wurde übrigens schon von verschiedener Seite gemacht.

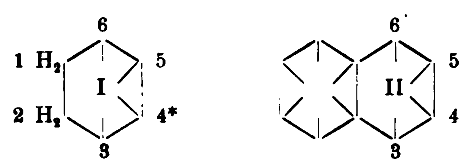
Wenn das Valenzbedürfnis-C des Eisens nun recht groß wäre, dann würde die direkte Bindung des Eisens mit dem Kohlenstoffe die mangelnde Eisenreaktion dieser Verbindungen ohne weiteres erklären, da, wie ich oben ausgeführt habe, die Substituenten mit starkem Valenzbedürfnis-C stets am festesten am Kohlenstoffe haften, und da eine Dissoziation in erster Linie durch labile Bindungen gesteigert zu werden scheint, wie ich schon oben erwähnt habe, und wofür ich am Schlusse dieser Zeilen noch einige gewichtige Tatsachen anführen kann.

## Partiell hydrürte Benzolringe und Partialvalenzen.

Wird durch partielle Reduktiön das feste Gefüge des Benzolringes an einer Stelle unterbrochen, d. h. werden von den sechs Zentralvalenzen der v. Baeyerschen Formel zwei durch Wasserstoff gebunden, dann besteht dieser befestigende Einfluß der Zentralvalenzen naturgemäß nicht mehr gleichmäßig im ganzen Ringe. Die vier im Ringe noch übriggebliebenen Zentralvalenzen werden, ganz im Sinne der Thieleschen konjugierten Doppelbindungen, da am leichtesten für

Additionen zugänglich sein, wo die symmetrische Verteilung der Affinitätskräfte die größte Störung erlitten hat.

In einem solchen zweifach hydrürten Benzolringe (I) befinden sich fraglos die beiden Kohlenstoffatome 4 und 5 in einem besseren Gleichgewichtszustande, als z. B. 3 und 4, oder




3 und 6, welch letztere vielleicht auch eine gewisse Ablenkung ihrer natürlichen Valenzrichtungen nach 4 und 5 hin erlitten haben. Deshalb werden sich zwei neu eintretende Wasserstoffatome sicher an die beiden Kohlenstoffatome 3 und 6 anlagern (= anzunehmende Partialvalenzen bei 3 und 6).

Einen ganz interessanten Spezialfall dieser Art stellt das Ringsystem des Naphtalins dar, dessen einer Ring, wie ich oben schon erwähnt habe, sich wohl im Zustande eines dihydrürten Benzols (II) befinden dürfte.

Dieser Ring nimmt nun, was auch zu erwarten ist, verhältnismäßig leicht bis zu vier Wasserstoffatome auf, und zwar werden die beiden ersten Wasserstoffatome tatsächlich nur in Stellung 3 und 6 addiert. Diese beiden Punkte 3 und 6 sind ja übrigens zwei $\alpha$-Stellungen, welche auch bei Substitutionen jeglicher Art bevorzugt werden.

Durchaus erklärlich ist auch das Verhalten alkylierter Dihydrobenzole gegenüber weiteren Reduktionsversuchen. Klages[1]) fand nämlich, daß in einem in 4-Stellung phenylierten Dihydrobenzol die Reduktion bedeutend leichter eintritt, als in einem nicht phenylierten Ringe, und diese Reduktion erfolgt dann nicht bei 3 und 6, sondern bei 3 und 4.

Zweifellos ist durch diesen Eintritt des Phenylrestes, welcher ja ein größeres Valenzbedürfnis äußert, als der Wasserstoff, das Gleichgewicht bei 4 in höherem Maße gestört worden, als es bei 3 oder 6 der Fall ist, so daß diese Stelle jetzt in höherem Maße einer Reduktionswirkung zugänglich ist. Die Reduktion

---

[1]) Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversammlung. Stuttgart 1906. Siehe Ch. Ztg. 1906, S. 981.

findet dann zuerst statt bei den am meisten gestörten Kohlenstoffen 3 und 4.

Wird nun auch Stellung 3 besetzt durch einen Alkyl- oder Alphylrest, dann wird dadurch der Gleichgewichtszustand zwischen 3 und 4 wieder etwas erhöht, und es erklärt sich die nach Klages wieder schwerer erfolgende Reduktion.

Ganz ähnliche Verhältnisse findet er bei den substituierten Styrolen $C_6H_5.CR{=}CR_2$ und $C_5H_6.CR{=}CHR$, bei welchen das erstere wieder schwerer zu reduzieren ist, weil die beiden Äthylenkohlenstoffatome bei ihm in einem besseren Gleichgewichtszustande sich befinden. Es könnten hier jedoch auch sterische Hinderungen mitsprechen.

Auch die Verhältnisse bei den in offenen Ketten sich befindlichen konjugierten Doppelbindungen nach Thiele und die dabei beobachteten Ausnahmen werden sich wohl auf diese Weise einfach in dem Sinne erklären lassen, daß diejenigen Stellungen, an welchen sich die größeren Störungen des Gleichgewichts befinden, auch Additionen und Reaktionen jeglicher Art am leichtesten zugänglich sind.

### Beweisführung, daß mit Fortschreiten der aufgestellten Reihe von Substituenten ihr Valenbedürfnis-C abnimmt.

Aus dem oben gezogenen Vergleiche der verschiedenen Reaktionsfähigkeit des Chloratoms in den Nitrochlorbenzolen und in der p-Dichlorbenzol-o-sulfonsäure ergibt sich, daß der reaktionserleichternde Einfluß der verschiedenen Substituenten ein verschiedener ist.

Man wird nun auf die Größe eines Valenzbedürfnisses schließen dürfen aus der Stärke der Verschiebung der Kräfte, welche durch Eintritt des betreffenden Substituenten in den Benzolring stattfindet, bezw. aus der größeren oder kleineren Reaktionsfähigkeit ortho- und para-ständiger Substituenten kann man auf das Valenzbedürfnis des betreffenden Substituenten schließen, welcher diese Reaktionsfähigkeit hervorgerufen hat. Zu beachten ist jedoch, daß mit Rücksicht auf vorkommende sterische Behinderungen die scheinbar größere oder geringere Reaktionsfähigkeit, z. B. eines Wasserstoffatomes, nicht ohne

weiteres einen Schluß auf die Stärke des betreffenden Substituenten gestattet.

In folgenden Beweisversuchen ist in allen Fällen, wo die Gruppen oder Atome nicht einwertig sind, das Valenzbedürfnis-C einer Durchschnittsvalenz des betreffenden Substituenten in Vergleich gezogen.

$N^{III}-C^{IV}-NO_2-SO_3H-OH-NH_2-Cl(Br)-CH_3-H.$

$N^{III}$ ist stärker als $CH^{III}$.

Dieses ergibt sich daraus, daß im Pyridinring $\alpha$- und $\gamma$-orientierende Einflüsse bestimmt vorhanden sind; ebenso daß der echte Cyanwasserstoff $CH \equiv N$ weniger beständig ist, als Acetylen.

$C^{IV}$ ist stärker als $NO_2$.

Die Zersetzlichkeit des Acetylens beweist, daß für eine echte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung mehr als eine Kohlenstoffdurchschnittsvalenz nötig ist. Und die Beständigkeit des Tetranitromethans beweist, daß die Nitrogruppe mit einer solchen Durchschnittsvalenz zufrieden ist. Deshalb ist auch Hexanitroäthan, bei welchem der Methylkohlenstoff für seine Kohlenstoffbindung mehr Affinität braucht, als für die Bindung einer Nitrogruppe, weniger beständig, wenn nicht gar nicht existenzfähig.

$NO_2$ ist stärker als $SO_3H$.

Dies ergibt sich u. a. aus dem Vergleich, daß das Cl in ortho- und para-Nitrochlorbenzol viel reaktionsfähiger ist, als in p-Dichlorbenzol-o-sulfonsäure.

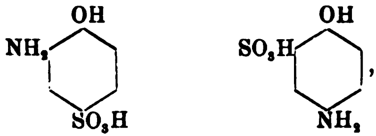
$SO_3H$ ist stärker als OH.

Dies folgt daraus, daß eine wesentliche Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Cl nur durch die $NO_2$- oder $SO_3H$-Gruppe herbeigeführt wird.

OH ist stärker als $NH_2$ bezw. $NH.CO.CH_3$.

Beide stehen sich in ihrer Stärke jedenfalls sehr nahe, und es ist deshalb zu erwarten, daß wenn OH und $NH_2$ (besser $NH.CO.CH_3$ wegen einer etwaigen störenden, sterischen Behinderung von seiten der Gruppe $NH_4SO_4$) in ortho- oder para-Stellung zueinander stehen, im allgemeinen jedes seinen orientierenden Einfluß zur Geltung bringen wird. Genaue Beweise für diese Annahme kann ich heute keine geben, und die Tatsache, daß beim Sulfonieren sowohl von o-, wie von p-Amido-

phenol, mit konzentrierter Schwefelsäure, ganz einheitlich nur die OH-Gruppe orientiert,




kann für die absolute orientierende Überlegenheit der OH-Gruppe nicht sprechen, da es hier sehr wahrscheinlich ist, daß die $NH_2$-Gruppe infolge sterischer Behinderung ihren Einfluß nicht ausüben kann, wie ja auch dieselben Sulfonsäuren durch Sulfonieren der entsprechenden Nitrophenole und nachfolgendes Reduzieren erhalten werden können. Immerhin scheint die einheitliche Bildung dieser Sulfonsäuren dafür zu sprechen, daß der Einfluß der OH-Gruppe etwas stärker ist, als der der $NH_2$-Gruppe, weil die von der $NH_2$-Gruppe infolge sterischer Behinderung ausgehende meta-Orientierung nie so einheitlich verläuft, als ortho- und para-Orientierungen bei Ausschluß größerer sterischer Behinderungen.

Dafür, daß diese beiden Gruppen in ihrer Stärke sich nahe stehen, spricht auch die Möglichkeit, sich unter wesentlich gleichen Reaktionsbedingungen bei Zusatz von Sulfiten gegenseitig ersetzen zu lassen (Massenwirkung). Es geht jedoch der Ersatz von $NH_2$ durch OH viel leichter vor sich, als es umgekehrt der Fall ist. So wird Naphtionsäure ($\alpha$-Naphtylamin-4-sulfonsäure) schon beim Kochen mit einer wäßrigen Bisulfitlösung in das entsprechende Naphtol verwandelt. Auch bei der Reduktion von p-Nitranilin mit wäßrigem Bisulfit, was übrigens keine einheitliche und klare Reaktion ist, entweichen schon Ströme von Ammoniak.

OH und $NH_2$ sind stärker als Cl(Br).

Phenol, wie Anilin, geben bei Einwirkung von Cl(Br) ohne Schwierigkeiten glatt das 2:4:6-Trichlorderivat.

OH, Cl, Cl, Cl — $NH_2$, Cl, Cl, Cl — Cl, Cl, Cl, Cl.

Es beeinflußt also das zuerst eintretente Cl, das z. B. nach para geht, in keiner Weise die späteren Substitutionen, sondern

diese werden nur durch die OH- bezw. $NH_2$-Gruppe orientiert. Chlorbenzol selbst läßt sich schon viel schlechter chlorieren, und nur bei Zuhilfenahme von Chlorüberträgern wurde ein Tetrachlorbenzol erhalten, welches nicht das analoge 1:2:4:6-Tetrachlorbenzol ist. Isoliert wurde jedenfalls dieses bis jetzt nicht, sondern nur das 1:2:4:5-Derivat.

Cl ist stärker als $CH_3$.

Wird o-Chloracetanilid nitriert, dann bringen beide Substituenten ihren Einfluß zur Geltung, und es entsteht ein 3- und ein 4-Nitro-6-chloracetanilid:[1])

NH.CO.$CH_3$ / Cl / $NO_2$      NH.CO.$CH_3$ / Cl / $NO_2$

o-Acettoluid dagegen gibt beim Nitrieren nur ein 3- und ein 5-Nitro-o-acettoluid:[2])

NH.CO.$CH_3$ / $CH_3$ / $NO_2$      NH.CO.$CH_3$ / $CH_3$ / $NO_2$

Hier ist der orientierende Einfluß der $CH_3$-Gruppe, im Gegensatz zum Cl des Chloracetanilids, nicht zum Ausdruck gelangt, so daß also neben der NH.CO.$CH_3$-Gruppe wohl das stärkere Cl, nicht aber das schwächere $CH_3$ zur Geltung gelangen kann.

$CH_3$ ist stärker als H.

Dies ergibt sich daraus, daß im Toluol schon ein orientierender Einfluß sich bemerkbar macht.

Es besteht hier kein Widerspruch, daß nach diesen Beweisen die $CH_3$-Gruppe nur ein sehr kleines Valenzbedürfnis äußern soll, während doch dem Kohlenstoff selbst ein sehr großes Valenzbedürfnis eigen ist. Der Grund ist der, daß der Methylgruppe ein ziemlicher Affinitätsüberschuß zur Verfügung steht, welcher sie in den Stand setzt, ohne ein großes Valenzbedürfnis zu äußern, doch dauerhafte Bindungen einzugehen. Außerdem findet ja hier eine Stärkung der Bindung zwischen

[1]) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 182, 98 (1876).

[2]) Lellmann u. Würthner, Ann. Chem. 228, 240 (1885).

Methylgruppe und Benzolkern statt infolge starker sekundärer Lockerungen innerhalb der Methylgruppe selbst.

Man könnte nun die Frage erheben, ob es nicht möglich wäre, z. B. durch eine stärkere Substitution des schwachen Wasserstoffs einer $NH_2$-Gruppe das Valenzbedürfnis dieser Gruppe derart zu steigern, daß dadurch ihr orientierender Einfluß dem der stärkeren OH-Gruppe noch überlegen wird. Dies scheint tatsächlich möglich zu sein, wie man aus einem Patente der badischen Anilin- und Sodafabrik schließen kann, wonach aus Äthenyl-o-amidophenol beim Nitrieren ein einheitliches Nitroprodukt entstehen soll, in welchem die Nitrogruppe in meta-Stellung zur OH-Gruppe eingetreten ist:

$N{=}CH.CH_3$
OH
$NO_2$

In ähnlicher Weise ist wohl auch die Tatsache zu erklären, daß beim Nitrieren von Phenanthren oder 9-Bromphenanthren die nicht in die Äthylenbrücke eintretende Nitrogruppe in Stellung 3 geht, während beim Nitrieren von Phenanthrenchinon diese Gruppe in 2- oder 4- (bezw. 5- oder 7-) Stellung eintritt:

CH=CH (9, 10); 1, 2, 3, 4; $NO_2$

CO—CO (9, 10); $NO_2$ 1, 3, 4; 8, 7, 5, 6; $NO_2$

Im ersteren Falle äußert wohl die Äthylenbrücke, welche ja zu ihrer Doppelbindung schon sehr viel Affinität verbraucht, deshalb auch ein größeres Valenzbedürfnis, als im zweiten Falle es die $\alpha$-Diketonbrücke zu tun scheint, da letztere ja nur eine Kohlenstoffbindung enthält. Es müßten dann eben die Bindungen mit 2 Sauerstoffvalenzen weniger Affinität beanspruchen, als es für die Bindung mit dem Wasserstoff und für eine weitere Kohlenstoffbindung im Falle der Äthylenbrücke notwendig ist. Im Falle des Chinons würde dann eben wohl die orientierende Wirkung des substituierten Phenylrestes größer sein, als der Einfluß der substituierten Diketobrücke.

Was den Grad der Überlegenheit des orientieren-

den Einflusses des einen oder des andern beliebigen Substituenten anbetrifft, wenn sie sich in ortho- oder para-Stellung zueinander befinden, d. h. dann, wenn sich der von beiden Substituenten geäußerte Einfluß nicht vereinigen kann — Gruppen, welche sterische Behinderungen äußern, wie die Nitrogruppe, kommen naturgemäß hier nicht in Betracht —, so darf man annehmen, daß neben der OH-Gruppe wahrscheinlich (s. oben) nur noch die $NH_2$-Gruppe ihren Einfluß mit Erfolg geltend machen kann.

Nicht geltend machen können einen wesentlichen Einfluß, wenn sie sich mit der OH-Gruppe in Konkurrenz befinden, Cl und $CH_3$.

Für Cl geht das deutlich hervor aus der einheitlichen Bildung von 2:4:6-Trichlorphenol beim Chlorieren von Phenol (s. oben), sowie daraus, daß bei der Nitrierung von o- oder p-Chlorphenol die Nitrogruppe nach allen bisher gemachten Beobachtungen ebenfalls nur in 2- bezw. 4- oder 6-Stellung tritt

OH, Cl, Cl, Cl — OH, Cl, $NO_2$ — OH, $NO_2$, Cl

In ganz untergeordnetem Maßstabe werden natürlich hier wie wohl in allen ähnlichen Fällen, stets alle möglichen Isomeriefälle sich bilden.

Für das praktisch absolute Übergewicht von OH über $CH_3$ ist es beweisend, daß beim Sulfonieren von o-Kresol bisher nur das Entstehen einer 3- bezw. 5-Sulfonsäure beobachtet wurde:[1])

OH, $CH_3$, $SO_3H$ — OH, $CH_3$, $SO_3H$

In ähnlicher Weise wurden auch beim Nitrieren von o-Kresol nur die 3- bezw. 5-Nitrokresole[2]) erhalten.

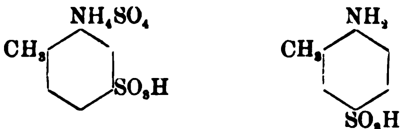
Neben der $NH_2$- bezw. $NH.CO.CH_3$-Gruppe scheint $CH_3$ gleichfalls nicht zur Geltung kommen zu können, was

[1]) Claus u. Jackson, dies. Journ. [2] 38, 353 (1888); Handtke, Ber. 20, 3210 (1877).

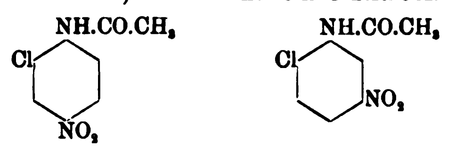
[2]) Hirsch, Ber. 18, 1512 (1885).

sich aus den schon oben erwähnten Nitrierungsprodukten des o-Acettoluids ergibt.

Das nicht acetylierte o-Toluidin gibt allerdings bei niederer Temperatur eine 4-Sulfonsäure, was der sterischen Behinderung von seiten der nicht dissoziierten Ammoniumsalzgruppe auch entspricht. Bei höherer Temperatur entsteht jedoch nur die 5-Sulfonsäure:[1])




Was die Verhältnisse zwischen $NH_2$ und Cl betrifft, so gibt Anilin beim Chlorieren zwar einheitlich ein 2:4:6-Trichloranilin, genau wie Phenol. Geht jedoch die Einführung der Substituenten schwerer vor sich, als es z. B. bei Cl der Fall ist, dann macht sich der orientierende Einfluß des im Kerne sitzenden Cl doch etwas geltend, und wir erhalten z. B. beim Nitrieren von o-Chloracetanilid, wie schon oben angeführt wurde, ein 4- und ein 5-Nitrochloracetanilid:




Das ist ein Unterschied im Verhalten beim Chlorieren, bezw. beim Nitrieren, der beim Chlorphenol nicht beobachtet wurde, und der wohl jedenfalls beweist, daß im Falle des Chlorphenols der orientierende Einfluß des Cl in höherem Maße zurücktritt, als dies beim Chloracetanilid der Fall ist, und daraus folgt wieder, daß der orientierende Einfluß der OH-Gruppe größer ist, als der orientierende Einfluß der $NH_2$- bezw. $NH.CO.CH_3$-Gruppe.

Was endlich den Stärkeunterschied zwischen Cl und $CH_3$ anbetrifft, so ist derselbe, was auch zu erwarten ist, nicht so groß, daß eine absolute Überlegenheit des Cl über die $CH_3$-Gruppe zum Ausdruck käme. Beim Chlorieren von Toluol tritt das erste Cl in ortho- bezw. para-Stellung zur Methylgruppe. Weitere Substitutionen von Cl sind, ähnlich

[1]) Nevile u. Winther, Ber. 13, 1941 (1880).

wie bei den Dichlorbenzolen, nur mit Beihilfe von Chlorüberträgern möglich, und es bilden sich eine große Anzahl von Polychlortoluolen[1]), bei welchen bald die orientierende Wirkung der $CH_3$-Gruppe, bald die orientierende Wirkung eines Chloratoms zum Ausdruck gekommen ist.

Diese Tatsachen gestatten es wohl, folgende Substitutionsregel aufzustellen:

Orientieren in einem Benzolringe zwei vorhandene Substituenten einen weiter eintretenden Substituenten nicht nach derselben Stelle, dann wird der stärkere Substituent in um so höherem Maße seinen Einfluß allein geltend machen können, je größer der Unterschied des orientierenden Einflusses beider Substituenten ist, und je leichter die neue Substitution erfolgt.

Durch sterische Behinderungen sind natürlich wieder die mannigfaltigsten Störungen möglich.

Die absolute Überlegenheit der OH-Gruppe scheint sich also schon dem Cl gegenüber zu äußern, während die $NH_2$-Gruppe nur der $CH_3$-Gruppe absolut überlegen ist; bedingt jedoch, d. h. bei leicht eintretenden Substituenten, ist sie auch dem Cl gegenüber absolut überlegen.

## Einfluß der gegenseitigen Stellung zweier Substituenten im Benzolkern auf die Eigenschaften des betreffenden Benzolabkömmlings.

Vor Jahren hatte ich mir schon die Frage vorgelegt, ob nicht bei den drei möglichen disubstituierten Benzolen eine gewisse Regelmäßigkeit in der Veränderung einzelner Eigenschaften beobachtet werden könne, welche im Zusammenhang mit der Stellung der Substituenten steht.

Ich machte damals Studien über die Acidität der drei Sulfanilsäuren, und fand, daß nur die Salze der meta-Säure beim Zusatz von Aluminiumsulfat unter Hydrolyse unlösliche Tonerde abspalten. Nicht der Fall ist dies bei der ortho- oder para-Säure. Demnach muß die meta-Säure wohl die schwächste der drei Säuren sein.

---

[1]) Cohen u. Dakin, C. Bl. 1901, (II) 807.

Wird nun andererseits in einer ziemlich konzentrierten[1]) Lösung von p-sulfanilsaurem Natrium — weil die freien Säuren, besonders in Gemengen, ziemlich leicht wasserlöslich sind — heiß die äquivalente Menge freier o-Sulfanilsäure gelöst, und läßt man dann langsam erkalten, um möglichst große Kristalle zu erzielen — die freie ortho-Säure zeigt übrigens ein bedeutend besseres Kristallisationsvermögen, als die para-Säure —, dann findet man nach sehr vorsichtigem Entfernen der ja sehr konzentrierten Mutterlaugen, etwa durch sehr starkes Absaugen und wiederholtes vorsichtiges Anschlämmen mit verdünnten Säuren, daß diese Kristalle fast reine para-Säure sind. Der geringe Anteil an ortho-Säure kann von noch beigemengter Mutterlauge herrühren.

Es ist hier also jedenfalls die schwächere der beiden Säuren, die para-Säure, auskristallisiert, und die Acidität der drei Sulfanilsäuren steigt demnach in der Reihenfolge meta : para : ortho.

Neuerdings habe ich beim Vergleiche der ortho- und para-Sulfonsäuren des Phenols die Beobachtung gemacht, daß sich aus wäßriger Lösung das Di-Mg-Salz der para-Säure wegen zu starker Hydrolyse nicht gewinnen läßt. Das Di-Mg-Salz der ortho-Säure dagegen erleidet in wäßriger Lösung eine viel geringere hydrolytische Spaltung, und läßt sich deshalb auch durch Kristallisation gewinnen.

Also ist die ortho-Sulfonsäure des Phenols gleichfalls eine stärkere Säure, als die para-Säure.

Von den drei Nitranilinen ist es schon länger bekannt, daß ihr basischer Charakter sich vermindert in derselben Reihenfolge meta : para : ortho. Erst kürzlich hat J. Thiele[2]) einen sehr anschaulichen Versuch beschrieben, durch welchen diese Tatsache sehr klar zum Ausdruck gebracht wird.

Diese Abnahme der basischen Eigenschaften ist ja wohl gleichbedeutend mit der Steigerung der sauren Eigenschaften, so daß also die drei Nitraniline in gleicher Weise, wie die eben angeführten Fälle, eine Steigerung des Säurecharakters in der Reihenfolge meta : para : ortho zeigen würden.

---

[1]) Etwa 25 prozent. Lösung.

[2]) Ann. Chem. 347, 142 (1906).

In dieser Reihenfolge vermindert sich nun nach den vorhergegangenen Ausführungen auch die Größe der räumlichen Entfernungen der drei Stellungen, und es lag die Vermutung nahe, daß, bei dem stärkeren Hervortreten des sauren Charakters in der näheren Stellung, irgend ein acidifizierender Einfluß besteht, welcher von allen Substituenten ausgeübt wird.

Ich habe nun nach ähnlichen Beispielen in der Literatur gefahndet, und habe gefunden, daß die Angaben über derartige Verhältnisse sehr knapp und zum Teil recht ungenau sind, so daß man sich nicht ohne weiteres darauf verlassen kann. Doch scheint folgende kleine Anzahl von Einzelbeobachtungen für meine Annahme zu sprechen.

Von o-Nitrophenol ist es schon lange bekannt, daß es den sauersten Charakter unter den drei Isomeren aufweist.

Daß o-Chloranilin den schwächsten basischen Charakter unter den Isomeren hat, geht daraus hervor, daß, nach unvollständigem Ansäuern eines Gemisches der Isomeren mit Schwefelsäure, bei der Wasserdampfdestillation zuerst nur die ortho-Verbindung übergeht.[1])

In ähnlichem Sinne scheint o-Toluidin die schwächste Base zu sein, und sogar noch schwächer als Anilin. Werden nämlich die salzsauren Salze von Anilin und den Toluidinen mit phosphorsauren oder arsensauren Salzen versetzt, dann scheidet sich zum Teil reines o-Toluidin als freie Base ab.[2])

Hiernach würde also schon durch den Eintritt einer orthoständigen Methylgruppe der basische Charakter des Anilins vermindert werden.

Auch diese Beispiele scheinen also dafür zu sprechen, daß ganz allgemein in der ortho-Stellung der saure Charakter eines disubstituierten Benzolabkömmlings am meisten ausgeprägt ist, und auf Grund der hier entwickelten Anschauungen über den reaktionsbefördernden Einfluß der Substituenten gelingt es auch in der Tat, eine Erklärung dafür zu geben, daß jeder Substituent den sauren Charakter eines Benzols steigert in dem Maße, als er von meta über para nach ortho rückt.

Die Reaktionsfähigkeit der Substituenten hängt nach diesen Darlegungen ja von der mehr oder weniger stark gelockerten

[1]) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 176, 27 (1875).

[2]) Lewy, Ber. 19, 1717 u. 2728 (1886).

Bindung ab, mit welcher diese Substituenten am Benzolringe befestigt sind.

Ich habe nun oben eine ganze Anzahl von Fällen aufgezählt, wo infolge von sekundär eingetretenen Lockerungen innerhalb der Gruppe diese selbst befähigt wird, ihre Bindung mit dem Benzolkerne zu verstärken. Eine derartige sekundäre Lockerung wird es nun sein, welche z. B. die Reaktionsfähigkeit bezw. wohl auch die Dissoziation des Wasserstoffs einer Säuregruppe sehr begünstigen kann, wodurch dann der saure Charakter der Verbindung gesteigert würde. In diesem Sinne wird sicher, worauf ich oben schon aufmerksam gemacht habe, der saure Charakter des Phenols zu erklären sein, wo innerhalb der OH-Gruppe einfach eine sekundäre Lockerung anzunehmen wäre; genau wie im Toluol, besonders bei höherer Temperatur, die Methylwasserstoffatome noch lockerer gebunden sein können, als irgend ein Kernwasserstoffatom.

Das Verhalten des Acetylens und des Cyanwasserstoffs beweist ja zur Genüge, daß selbst eine Lockerung der Bindung zwischen Wasserstoff und anderen Elementen, als z. B. Sauerstoff, identisch ist mit einem Hervortreten von Säureeigenschaften.

Wenn solche sekundäre Lockerungen innerhalb der basischen Amidogruppe auftreten, dann wird diese selbst, infolge eines gesteigerten Affinitätsmangels, vielleicht nur in geschwächtem Maße in der Lage sein, Säuren zu addieren, um dadurch ein Salz zu bilden. Und dieses Verhalten würde dann durchaus erklären, warum Substituenten in ortho-Stellung in der Lage sind, den basichen Charakter der Amidogruppe am stärksten herabzudrücken. Dazu kommt noch, daß auch infolge sterischer Verhältnisse die Anlagerung von Säuren an die Amidogruppe durch Substituenten in der Reihenfolge meta: para: ortho erschwert wird.

Dann ist aber auch verständlich, daß schon ein ziemlich neutraler Substituent, wie die Methylgruppe, in der Lage ist, die basischen Eigenschaften von Anilin herabzudrücken, wie das Beispiel des o-Toluidins lehrt. Und dann ist auch verständlich, daß Anilin selbst, bei dem schon sekundäre Lockerungen nachzuweisen sind, wie die leichte Acetylierfähigkeit beweist, auch eine schwächere Base ist, als Ammoniak.

In ähnlicher Weise wäre dann verständlich, daß z. B. Tetramethylammoniumhydroxyd eine gesteigerte Basizität besitzt, da ja die Bindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff im allgemeinen recht fest sind (weil Stickstoff ein starker Substituent ist), und da die Methylreste ihrerseits anscheinend genügend Affinitätsüberschüsse haben, um dieser festen Bindung gerecht werden zu können.

Thiel, Schuhmacher und Roemer[1]) versuchten nun schon, ähnliche Regelmäßigkeiten bei den aromatischen Oxysäuren festzustellen durch Bestimmung ihrer Dissoziationskonstanten, und sie fanden, daß die größere oder geringere Nähe einer Carboxylgruppe das aromatische Hydroxyl mehr oder weniger an der Ausübung seiner sauren Funktion hindern kann. (COOH orientiert ja nach meta; also äußert es starke sterische Behinderung). Diese Beobachtung gestattet auch zu verstehen, daß, wie Ostwald fand, die Konstante solcher Oxysäuren in der Reihenfolge para : meta : ortho anwächst, (bei fehlender sterischer Behinderung dürfte die Reihenfolge meta : para : ortho wohl zu erwarten sein), und daß das para- und ortho-ständige Hydroxyl in der Lage ist, die Konstante zu erniedrigen.

Diese von Ostwald beobachteten Dissoziationskonstanten setzen sich nämlich zusammen aus der Konstante der Carboxylgruppe und aus der der Hydroxylgruppe. Wenn nun die Hydroxylgruppe der para- und der ortho-Oxysäuren sehr stark behindert wäre, nur bei der ortho-Säure jedoch, nicht aber bei der para-Säure, der Dissoziationswert der COOH-Gruppe allein größer wäre, als der Wert von COOH und OH zusammen bei der meta-Säure, dann wäre diese von Ostwald beobachtete Reihenfolge para : meta : ortho erklärt.

Man könnte nun die Frage aufwerfen, ob nicht noch andere Eigenschaften von isomeren Benzolabkömmlingen dieselbe Reihenfolge der Abstufung zeigen, so daß also bei positiven, wie auch negativen (Behinderungen) Einflüssen die ortho-Derivate die durch den betreffenden Einfluß hervorgerufenen Eigenschaften am stärksten hervorkehren würden.

Eine ganze Reihe von Einzelbeobachtungen läßt nun diese Beziehungen als sehr wahrscheinlich erscheinen.

---

[1]) Ber. 38, 3860 (1905).

1. Bei einer ganzen Anzahl von aromatischen Verbindungen sind Reaktionen bekannt, wo Regelmäßigkeiten[1]) in der Reaktionsgeschwindigkeit bestehen, welche entweder beschleunigt, oder gehemmt werden in dem Maße, wie Substituenten von ortho über para nach meta rücken. Einige solche Fälle habe ich oben schon erwähnt.

2. Die Desinfektionskraft der Kresole ist am stärksten beim meta-Kresol ausgebildet, am schwächsten beim ortho-Kresol. Die Giftwirkungen für den menschlichen Körper scheinen im umgekehrten Verhältnisse zu stehen (??).

3. Es ist bekannt, daß ganz allgemein die Lichtechtheit von Azofarbstoffen sehr gesteigert wird, wenn Sulfongruppen in ortho-Stellung zur Azogruppe stehen.

4. Die Alkaliechtheit von Triphenylmethanfarbstoffen wird stets und nur durch Gruppen hervorgerufen, welche in ortho-Stellung zum Methankohlenstoff sich befinden. Merkwürdigerweise eignet sich jedoch die $NH_2$-Gruppe, welche übrigens den Effekt der durch ortho-Stellungen am meisten gesteigerten sauren Eigenschaften paralysiert, nicht hierzu.

5. Nach Nölting und Gerlinger[2]) wird die Nuance des Malachitgrüns durch eine große Anzahl Substituenten in ortho-Stellung nach blau, in para-Stellung nach gelb verschoben. In meta-Stellung üben diese Substituenten keinen Einfluß aus. Da die Nuancenverschiebung nach blau unter allen Umständen auf eine stärkere auxochrome Beeinflussung zurückzuführen ist, so haben wir also hier auch wieder die Reihenfolge des wachsenden Einflusses meta : para : ortho. Über den Einfluß der Amidogruppe sprechen sich diese Autoren nicht aus.

6. Nach A. v. Baeyer[3]) hat nun in allen Triphenylmethanfarbstoffen eine ortho-ständige $NH_2$-Gruppe einen antiauxochromen Einfluß, während sie in para-Stellung sehr gut auxochrom wirkt, und in meta-Stellung endlich ist sie ganz indifferent. Der Einfluß in ortho-Stellung ist also vorhanden, nur äußert er sich negativ d. h. sterisch behindernd,

[1]) Siehe Jul. Schmidt, Kernsubstitutionen S. 65.

[2]) Ber. 39, 2041 (1906).

[3]) S. Festvortrag bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker. Nürnberg 1906.

was auch noch dadurch wahrscheinlich gemacht wird, daß, wie Formanék[1]) fand, dieser antiauxochrome Einfluß nicht stets vorhanden ist, und daß in diesem Falle die ortho-ständige $NH_2$-Gruppe sogar einen stärkeren auxochromen Charakter äußert, als eine para-ständige $NH_2$-Gruppe.

Interessant ist indessen, daß es wieder die $NH_2$-Gruppe ist, welche hier in ortho-Stellung einen antiauxochromen Charakter besitzt, ähnlich wie sie in dieser Stellung auch nicht in der Lage ist, gleich den andern Substituenten, die Alkaliechtheit hervorzurufen.

In ähnlicher Weise hat A. v. Baeyer[2]) auch den Einfluß der Methoxylgruppe bei Triphenylmethanen untersucht, und er kommt dabei zu demselben Resultate, daß nämlich dieser Einfluß in meta-Stellung am schwächsten, in para-Stellung am stärksten ist. (In ortho-Stellung kommt wohl wieder sterische Behinderung zum Ausdruck.)

7. Daß ortho-chinoide Verbindungen stets am intensivsten gefärbt sind, haben erst neuerdings Meisenheimer und Patzig[3]) wieder bestätigt. Ein Vergleich zwischen nur zwei Stellungsmöglichkeiten, wie hier, kann nun, im allgemeinen wohl, keine volle Beweiskraft haben, doch scheint der Farbstoffcharakter ja ganz allgemein, wenn keine sterischen Behinderungen hinzutreten, in der Reihenfolge meta : para : ortho zu wachsen, und in dieses System paßt diese Erfahrungstatsache sehr gut hinein.

8. Die Lichtempfindlichkeit[4]), wie auch die Kuppelungsfähigkeit von Diazoverbindungen scheint durch negative Substituenten gesteigert zu werden, und zwar am stärksten, wenn sie in der ortho-Stellung, am schwächsten, wenn sie in der meta-Stellung zur Diazogruppe sich befinden. Der Grund hierfür wird wohl beidemale in einer, durch die negativen Substituenten hervorgerufenen Begünstigung der Diazotatform zu suchen sein.

### Carboxylgruppe, Chloralhydrat.

Keine Erklärung mit Hilfe der Valenzbedürfnisse scheint die Tatsache finden zu können, daß im allgemeinen das Kohlen-

---

[1]) Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie **1903**, II, S. 155.
[2]) Ber. **35**, 3021 (1902). [3]) Ber. **39**, 2526 (1906).
[4]) Ruff u. Stein, Ber. **34**, 1668 (1901).

stoffatom nicht in der Lage ist, mehr als eine OH-Gruppe zu binden, sondern daß im Falle, wo man mehrere OH-Gruppen erwarten sollte, eine Wasserabspaltung eintritt.

In der OH-Gruppe ist doch jedenfalls für die Wasserstoffbindung nicht die Hälfte der Gesammtaffinität des Sauerstoffs verbraucht worden, so daß der OH-Gruppe infolgedessen schon Affinitätsüberschüsse zu Gebote stehen, welche sie befähigen, mit einem geringeren Affinitätszuschuß von seiten des Kohlenstoffs sich zufrieden zu geben, als es einer Sauerstoffdurchschnittsvalenz möglich ist.

Demnach würde in der Gruppe CHO der Kohlenstoff jedenfalls mehr zu leisten haben, als in der Gruppe $CH(OH)_2$, und man könnte deshalb eine Wasserabspaltung eigentlich nicht erwarten.

Daß vielmehr der Kohlenstoff der Gruppe CHO das Bestreben hat, sich zu entlasten, äußert sich schon in seiner Neigung, Additionen einzugehen, z. B. von Ammoniak, da ja die dadurch gebildete $NH_2$-Gruppe noch weniger Affinität beansprucht, als die OH-Gruppe oder gar eine Sauerstoffbindung.

Daß der Kohlenstoff in der Carboxylgruppe nicht das gleiche Bestreben äußert, hängt vielleicht mit sterischen Gründen zusammen, da doch sicher z. B. eine OH- und eine $NH_2$-Gruppe zusammen mehr Platz beanspruchen werden, als ein Sauerstoffatom.

Ebenso unverständlich würde es erscheinen, auf diese Weise erklären zu wollen, wieso infolge von Substitution der Methylwasserstoffatome, z. B. des Acetaldehyds, durch Cl das benachbarte Kohlenstoffatom die Fähigkeit erhalten soll, zwei OH-Gruppen zu binden, ohne wieder in das Anhydrid überzugehen.

Zum besseren Verständnis dieser Verhältnisse nun hat man zu bedenken, daß der Kohlenstoff, was auch ganz seiner Stellung im periodischen System entspricht, in der Lage ist, basischen und sauren Charakter zu äußern, und daß nach allgemeiner Erfahrung bei den niedersten Oxyden der basische Charakter am meisten ausgeprägt ist. Dann ist es auch ganz verständlich, daß ein Alkohol mehr basischen, als sauren Charakter besitzt. Dann ist es aber auch möglich, daß von zwei OH-Gruppen, welche an einem Kohlenstoffatom sitzen, die eine, wenn auch nur in sehr geringem Maße, sich als Carboniumhydroxyl betätigt und abdissoziiert, während die andere OH-Gruppe bereits Säurecharakter hat. Da aber Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen zu Wasser zusammentreten, so erhalten wir schließlich ein Anhydrid.

Die Kohlensäure selbst ist, in wässeriger Lösung wenigstens, infolge des aus dieser höchsten Oxydationsstufe sich ergebenden gesteigerten Säurecharakters auch bereits in der Lage, zwei OH-Gruppen an ein Kohlenstoffatom zu binden.

Durch Einführen von negativen Gruppen in einen Rest gelingt es nun bekanntlich, einen basischen Charakter zugunsten eines sauren zurückzudrängen, und deshalb zeigt wohl auch der Trichloraldehyd — das Chloralhydrat — die Eigenschaft der spontanen Anhydridbildung nicht mehr, weil der Carboniumcharakter bei ihm jedenfalls ganz verschwunden ist.

In ganz ähnlicher Weise ist es nun zu verstehen, warum die Benzaldehyde sich dann am leichtesten in Acetale überführen lassen, wenn sie saure Substituenten haben, und daß diese doppelte Esterbildung am allerleichtesten bei den orthosubstituierten Benzaldehyden sich bewerkstelligen läßt.[1] Der saure Charakter des Aldehyds wird eben durch ortho-ständige Substituenten am meisten gestärkt, und hat dann infolgedessen zu dieser Esterbildung die größte Neigung.

---

# Über den Einfluß der cyklischen Bindung auf die Reaktionsfähigkeit;

von

**P. Petrenko-Kritschenko.**

In einer Reihe von Mitteilungen[2] habe ich darauf hingewiesen, daß der Übergang einer Verbindung mit offener Kette in eine entsprechende cyklische Verbindung im Zusammenhange steht mit einer erhöhten Reaktionsfähigkeit, und den Versuch gemacht, diese Erscheinung auf stereochemischer Grundlage zu erklären. Meine Schlußfolgerungen, die einerseits in spezielle Monographien aufgenommen wurden[3], werden andererseits angezweifelt und von einem mir gänzlich fremden Standpunkte diskutiert.

Nach der Auseinandersetzung von Stewart und Baly[4] finden die Ketonreaktionen im Enolisierungsmomente statt, und eine solche Tautomerie ist den cyklischen Ketonen besonders eigentümlich. Aus diesem Grunde ist die von mir beschriebene erhöhte Reaktionsfähigkeit der cyklischen Ketone nicht durch den unmittelbaren Einfluß der cyklischen Bindung zu erklären,

[1]) E. Fischer u. E. Giebe, Ber. 31, 545 (1898).
[2]) Dies. Journ. [2] 61, 434; Ber. 34, 1702 u. 1699; Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 35, 404 u. 515; Ann. Chem. 341, 150; Ber. 39, 1452.
[3]) Aschan, Chemie der alicykl. Verbindungen, S. 256.
[4]) J. chem. Soc. (London) 89, 489.

sondern auf die Tautomerie dieser Verbindungen zurückzuführen. Darauf möchte ich nun erwidern, daß die von mir konstatierten Regelmäßigkeiten der Ketonreaktionen gänzlich analog sind den von N. Menschutkin beobachteten Eigentümlichkeiten der typischen Reaktionen der aliphatischen und cyklischen Alkohole und Amine, bei denen von Tautomerie keine Rede sein kann. So esterifizieren sich nach den Angaben von N. Menschutkin nicht nur die cyklischen Alkohole rascher, als die entsprechenden Verbindungen mit offener Kette, sondern auch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Polymethylenalkohole entspricht meinen früheren Angaben über das der cyklischen Ketone. Analog den Ketonabkömmlingen reagiert am schnellsten Cyklopentanol, sodann folgt Cyklohexanol, und nach seiner Reaktionsgeschwindigkeit erscheint als letztes das Cykloheptanol.

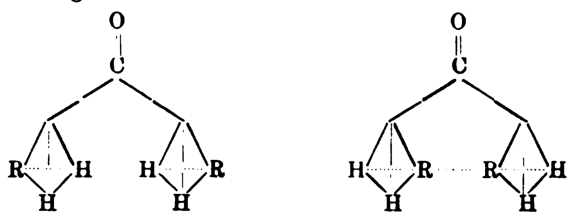
Abgesehen von der Frage, wie die Vorstellung von Stewart und Baly über die Carbonylgruppe in statu nascendi begründet ist und inwiefern die von ihnen angenommenen abgeleiteten Konstitutionsformeln der Kritik widerstehen, denke ich, daß die oben angegebenen Tatsachen schon allein den Argumentationen meiner Gegner den Boden entziehen.

Jetzt will ich mich einigen Sätzen der letzten Abhandlung N. Menschutkins über die Polymethylenverbindungen[1]) zuwenden. Wie angenehm es mir auch ist, daß ein bedeutender Teil meiner Ergebnisse durch die Untersuchungen dieses Gelehrten bestätigt wird, so muß ich doch bemerken, daß wir in unseren Schlußfolgerungen über die cyklischen Verbindungen auf verschiedenen Standpunkten stehen — ich auf dem theoretischen, N. Menschutkin auf dem empirischen. Das Folgende soll einige Vorzüge meiner Auffassung beweisen.

Die Einführung neuer kohlenstoffhaltiger Glieder erniedrigt die Geschwindigkeit der typischen Reaktionen der Verbindungen mit offener Kette um so beträchtlicher, je näher die eingeführten Gruppen zu der zu untersuchenden Funktion stehen; dieses ist ein Ergebnis einer großen Anzahl von Untersuchungen, unter welchen die von N. Menschutkin eine hervorragende Stellung einnehmen. Im Molekül der cyklischen Verbindung muß, der Abwesenheit einer freien Beweglichkeit zufolge, wie ich schon öfters hervorgehoben habe, diese Erniedrigung des Einflusses mit der Entfernung viel schneller wachsen. Einen verzögernden Einfluß üben nur die nächsten Glieder der Kette aus, die übrigen jedoch, wie groß ihre Anzahl auch sein möge, befinden sich fast außerhalb der Wirkungssphäre. Demnach formuliere

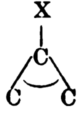
[1]) Nachrichten d. Petersburger polyt. Inst. 1906, VI; Chem. C. Bl. 1906, II, 1402.

ich meine stereochemische Hypothese, welche man durch folgende Konfigurationen erklären kann:

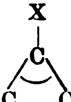



In einer offenen Kette können, zufolge der freien Beweglichkeit, Momente eintreten, wo die mit R bezeichneten Gruppen eine entsprechende Stellung zum O einnehmen und Einfluß auf die Carboxylgruppe oder auf eine andere Funktion ausüben; in einer cyklischen Verbindung, wo R als ein Glied der cyklischen Bindung fungiert, hat jedoch dieser Grundsatz keine Bedeutung. Das Experiment bestätigt die wissenschaftliche Bedeutung dieser Erwägungen, denn bei richtiger Vergleichung der cyklischen Verbindungen mit solchen von offener Kette ergibt sich eine erhöhte Reaktionsfähigkeit für die ersteren.

Was den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit verschiedener Polymethylenverbindungen anlangt, so führe ich ihn auf die Verschiedenheit der, der Spannungstheorie entsprechenden Winkelvalenzverhältnisse




zurück. Je größer dieser Winkel ist, desto benachbarter sind die einflußreichsten Kohlenstoffatome zu der Funktion X und desto niedriger, ihrer Wirkung zur Folge, ihre Reaktionsfähigkeit. Der Winkel




kann bis zu einem gewissen Grade auch von dem Charakter der Funktion X abhängig sein; deshalb können in verschiedenen cyklischen Verbindungen individuelle Eigenschaften auftreten. Ich werde mich bei der letzten These nicht aufhalten, da es zur Zeit an Material zum allgemeinen Vergleiche noch fehlt. Zum Schlusse muß ich aber bemerken, daß meine Anschauung noch eine Tatsachenreihe zu erklären vermag, welche ohnedies rätselhaft sein würde.

Wenn die Winkelverhältnisse tatsächlich die von mir angegebene Bedeutung haben, so ist zu erwarten, daß das

Geschwindigkeitsverhältnis von den cyklischen Verbindungen zu denen mit offener Kette mit entsprechender Kohlenstoffatomzahl größer sein wird bei einem 5-gliederigen Systeme, wo die Winkelgrößen für die Reaktionsfähigkeit der Polymethylenverbindungen günstiger sind, als für die 6- und 7-gliederigen Derivate.[1]) Das Experiment bestätigt diese Schlußfolgerung.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Cyklopentanols, Hexanols und Heptanols zu den entsprechenden Alkoholen mit offener Kette wird, nach den Angaben von N. Menschutkin berechnet, durch folgende Zahlen ausgedrückt:

| | |
|---|---|
| Cyklopentanol | 1,9. |
| Cyklohexanol | 1,5. |
| Cykloheptanol | 1,3. |

Die Umrechnung meiner stündlichen Messungen ergibt die gleichen Verhältnisse für die 5- und 7-gliederigen cyklischen Ketone:

| | $C_6H_5NH.NH_2$: | $NH_2OH$: |
|---|---|---|
| Pentamethylenketon | 3,8 | 1,6 |
| Suberon | 3,5 | 1,4. |

Was das Geschwindigkeitsverhältnis des Hexamethylenketons zu dem entsprechenden aliphatischen Keton anbelangt, so ergibt es für das $C_6H_5NH.NH_2$ die Zahl 3,9 und für $NH_2OH$ 2,5. Diese Zahlen entsprechen nicht der zu erwartenden Lage des Hexamethylens zwischen den 5- und 7-gliederigen cyklischen Verbindungen. Die erste Zahl weicht weniger, die zweite mehr von den zu erwartenden Größen ab.

Ich habe schon früher auf das anormale Verhalten des Hexamethylenketons hingewiesen und kann zu meiner Genugtuung bemerken, daß diese Anomalie auch unlängst durch eine Arbeit von Mannich bestätigt wurde; dieser Forscher hat bewiesen, daß das Hexamethylenketon bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in bedeutendem Grade als Enolverbindung reagiert.[2])

Meine Anschauung erlaubt somit nicht nur gewisse Verhältnisse der Polymethylenverbindungen zu denen aliphatischer Stoffe vorauszusehen, sondern gibt auch die Möglichkeit, aus der Abweichung des zu erwartenden Verhältnisses richtige Schlußfolgerungen in betreff der Abnormität der Verbindungen zu ziehen.

Odessa, Universität.

---

[1]) Bei dieser Art der Vergleichung wird der Einfluß der Molekulargröße bis zu einem gewissen Grade ausgeschlossen, und andere Faktoren treten klarer hervor.

[2]) Ber. 39, 1594.

# Hydrolyse von Natriumphenolat;

von

**Alex. Naumann, Wilh. Müller** und **Ed. Lantelme.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Gießen.)

### I. Versuchsverfahren.

Nach dem neulich beschriebenen Destillationsverfahren[1]) ist außer der hydrolytischen Spaltung mehrerer Ammoniumsalze[2]) schon früher diejenige des Natriumphenolats beim Siedepunkt seiner wässerigen Lösungen bestimmt worden.

Einerseits[3]) wurden aus verschieden konzentrierten Lösungen von Natriumphenolat bei durch zufließendes Wasser konstant auf 500 ccm erhaltenem Volum der Destillationsflüssigkeit stets je 100 ccm abdestilliert und die Phenolgehalte der aufeinander folgenden Destillate bestimmt. Und unter den gleichen Bedingungen wurden Lösungen von reinem Phenol in 500 ccm Wasser destilliert und die Phenolgehalte von je 100 ccm Destillat ermittelt.

Andererseits[4]) wurden bei sonst gleichem Versuchsverfahren 1000 ccm Destillationsflüssigkeit und als Destillatvolume je 25 ccm gewählt.

Bei den beiden Versuchsgruppen wurden je die gleichen äußeren Verhältnisse eingehalten. Es wurde bei den Destillationen von 500 ccm stets der nämliche Destillationsapparat angewandt. Ebenso blieb bei 1000 ccm Destillationsflüssigkeit der größere Kolben mit Abzugsrohr der gleiche für alle Destillationen. Auch wurde tunlichst dafür Sorge getragen, daß in gleichen Zeiten gleiche Destillatmengen übergingen.

---

[1]) Alex. Naumann und Wilh. Müller, dies. Journ. [2] 74, 218 (1906).

[2]) Alex. Naumann und Adolf Rücker, ebendas. S. 249 (1906).

[3]) Wilh. Müller, Dissertation, Gießen 1901.

[4]) Eduard Lantelme, Dissertation, Gießen 1906.

Diese Vorsichtsmaßregeln waren nötig, um innerhalb jeder der beiden Versuchsgruppen gleiche Abkühlungsverhältnisse zu erzielen bei Phenolat und bei Phenol, deren Destillatgehalte an Phenol für die Ableitung des Grades der Hydrolyse von Phenolat miteinander zu vergleichen waren.

Denn wenn auch im inneren Dampfraum ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Dämpfen von Wasser und Phenol besteht, so wird dieses durch die Abkühlung an den Gefäßwänden geändert werden. Unter gleichen Bedingungen ist dieser Einfluß aber gleichgroß bei der Destillation des reinen Phenols wie der durch Hydrolyse aus Phenolat frei gewordenen Phenolmenge. Der Fehler wird also ausgeschaltet, indem man schließt, daß durch Hydrolyse gerade so viel Phenol frei geworden ist, als der Gehalt einer Lösung von reinem Phenol beträgt, welche unter den gleichen Versuchsbedingungen gleichviel Phenol ins Destillat übergehen läßt.

Das Phenol wurde nach dem gebräuchlichen Verfahren maßanalytisch bestimmt unter Ausscheidung als Tribromphenol vermittels überschüssigen Broms. Die vorherige Verdünnung der Destillate richtet sich nach dem aus vorgängigen Versuchen zu mutmaßenden Phenolgehalt. Je ein angemessener Bruchteil der verdünnten Lösung wurde titriert, so daß der für jedes Destillat angegebene Wert das Mittel von drei bis vier Einzelbestimmungen darstellt. Es wurden 5,9555 g Kaliumbromid ebenso wie 1,6711 g Kaliumbromat zu je 1 Liter gelöst. Eine Mischung von je 50 ccm dieser beiden Lösungen entwickelte nach Zusatz von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine Brommenge, welche 0,04703 g Phenol in Tribromphenol überzuführen vermochte. Man benutzte nun zur Titration Phenollösungen, welche weniger als diese Menge enthielten und konnte dann das durch das überschüssige Brom aus verdünnter Kaliumjodidlösung (1:10) ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitrieren. Zur Vermeidung von Umrechnungen wurden 15,8401 g kristallisiertes Natriumthiosulfat in 2000 ccm Wasser gelöst; es entsprach dann 1 ccm dieser Lösung gerade 0,0005 g Phenol, da 0,9406 g = 0,01 Mol Phenol einer Brommenge von $6 \cdot \frac{79,96}{100}$ g oder 14,8992 g Natriumthiosulfat entsprechen. Nach Zugabe des Bromid-Bromatge-

misches zur Phenollösung und darauffolgendem Zusatz von Schwefelsäure wurde zur Verhütung des Entweichens von Brom die dicht verschlossene Stöpselflasche gut gekühlt unter wiederholtem Umschütteln. Nach 10—20 Minuten durfte die Einwirkung des Broms als vollendet betrachtet werden. Eine längere Dauer bis zum Zusatz der Kaliumjodidlösung ist zu vermeiden, ebenso ein allzugroßer Überschuß von Brom. Durch beide Umstände wird nämlich die Bildung von Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3OBr$ veranlaßt, das sich mit Kaliumjodid nur sehr träge umsetzt und dadurch die Erkennung des Endpunkts unsicher macht.

Die einzelnen Versuchsreihen wurden noch auf ihre Zuverlässigkeit, besonders bezüglich der Genauigkeit der zahlreichen Phenolbestimmungen, geprüft durch Bestimmung des Phenolgehalts des letzten Destillationsrückstandes: Die Summe der Phenolgehalte der Destillate und des Rückstandes mußten genügend übereinstimmen mit dem Phenolgehalt der ursprünglichen Lösung. Dies war auch der Fall. So z. B. in Gruppe A betrug bei der Versuchsreihe mit 0,0125 Mol Natriumphenolat entsprechend 1,17575 g Phenol (s. S. 69) die in den zehn Destillaten von zusammen 1000,65 ccm gefundene Menge an Phenol 0,4946 g, diejenige im Destillationsrückstand 0,676 g, zusammen 1,1706 g gegen 1,17575 g der ursprüglichen Lösung; ferner bei der Versuchsreihe mit 0,005 Mol Natriumphenolat entsprechend 0,4703 g Phenol (s. S. 70) in den zehn Destillaten von zusammen 1001,7 ccm gefundenes Phenol 0,2546 g, im Rückstand 0,211 g, zusammen 0,4656 g gegen 0,4703 g. In anderen Versuchsreihen, auch der Gruppe B, waren die Abweichungen meist noch kleiner.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Diese enthalten auch die Angabe der Zeit in Minuten, in welcher die in ccm gemessene Menge Destillat übergegangen war, des Barometerstandes und der Temperaturen der siedenden Lösung und des Dampfraumes. Die Anfangsgehalte der der Destillation unterworfenen Lösungen von 500 ccm bezw. 1000 ccm sind in Grammmolekülen, in Molen angegeben. Bei Natriumphenolat bedeuten die beigeschriebenen Gramme Phenol das der gelösten Phenolatmenge entsprechende Phenol.

**II. Versuche mit 500 ccm Destillationsflüssigkeit und Destillaten von je 100 ccm (Gruppe A).**

### A) Destillation von Natriumphenolatlösungen.

| Destillat-nummer | Temperatur Lösung | Temperatur Dampf | Barometer mm | Zeit Min. | Destillatmenge ccm | Phenol in 100 ccm g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,5 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 47,08 g Phenol. | | | | | | |
| 1 | 102,1 | 99,7 | 746,0 | 33 | 100,0 | 0,6880 |
| 2 | 102,4 | 99,7 | — | 31 | 100,3 | 0,6040 |
| 3 | 102,4 | 99,8 | — | 34 | 100,0 | 0,5117 |
| 4 | 102,2 | 99,8 | — | 31 | 100,2 | 0,4475 |
| 5 | 102,2 | 99,8 | — | 35 | 100,0 | 0,4123 |
| 6 | 102,1 | 99,8 | 748,4 | 33 | 100,0 | 0,3716 |
| 7 | 102,1 | — | — | 30 | 100,4 | 0,3373 |
| 8 | 102,1 | — | — | 32 | 100,3 | 0,3224 |
| 9 | 102,1 | — | — | 31 | 100,2 | 0,3000 |
| 10 | 102,1 | — | — | 33 | 100,5 | 0,2780 |
| 0,25 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 23,515 g Phenol. | | | | | | |
| 1 | 102,6 | 99,9 | 750 | 32,5 | 100,1 | 0,4573 |
| 2 | 102,4 | 99,9 | — | 33 | 100,6 | 0,3872 |
| 3 | 102,1 | 99,9 | — | 35 | 100,2 | 0,3387 |
| 4 | 102,0 | 99,8 | — | 33 | 100,3 | 0,2940 |
| 5 | 101,7 | 99,8 | — | 33 | 100,2 | 0,2620 |
| 6 | 101,5 | 99,9 | 750,5 | 32 | 100,4 | 0,2421 |
| 7 | 101,4 | 99,8 | — | 33 | 100,3 | 0,2172 |
| 8 | 101,5 | 99,9 | 751 | 33 | 100,1 | 0,2040 |
| 9 | 101,5 | 99,9 | 752,5 | 33 | 100,0 | 0,1904 |
| 10 | 101,3 | 99,9 | — | 33 | 100,0 | 0,1782 |
| 0,2 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 18,812 g Phenol. | | | | | | |
| 1 | 102,4 | 100,0 | 756,5 | 35 | 100,2 | 0,3882 |
| 2 | 102,2 | 99,9 | — | 35 | 100,3 | 0,3315 |
| 3 | 102,0 | 99,9 | — | 33 | 100,0 | 0,2835 |
| 4 | 101,5 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 0,2550 |
| 5 | 102,0 | 100,0 | 758 | 33 | 100,1 | 0,2292 |
| 6 | 101,3 | 100,0 | — | 33 | 100,1 | 0,2100 |
| 7 | 101,2 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 0,1946 |
| 8 | 101,3 | 99,9 | 758 | 33 | 100,0 | 0,1794 |
| 9 | 101,1 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 0,1680 |
| 10 | 101,2 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 0,1603 |

| Destillat-nummer | Temperatur | | Barometer | Zeit | Destillatmenge | Phenol in 100 ccm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lösung | Dampf | mm | Min. | ccm | g |
| | **0,1 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 9,406 g Phenol.** | | | | | |
| 1 | 101,1 | 99,9 | 753 | 33 | 100,0 | 0,2734 |
| 2 | 101,0 | 100,0 | 753 | 33 | 100,1 | 0,2326 |
| 3 | 101,1 | 99,9 | 753 | 33 | 100,1 | 0,1988 |
| 4 | 101,0 | 99,9 | 753 | 34 | 100,2 | 0,1735 |
| 5 | 101,1 | 100,0 | 753 | 33 | 100,0 | 0,1569 |
| 6 | 100,8 | 99,9 | 751 | 33 | 100,0 | 0,1432 |
| 7 | 100,8 | 99,8 | — | 34 | 100,0 | 0,1310 |
| 8 | 100,8 | 99,8 | — | 33 | 100,2 | 0,1206 |
| 9 | 100,7 | 99,7 | 750 | 34 | 100,1 | 0,1152 |
| 10 | 100,8 | 99,8 | — | 34 | 100,1 | 0,1060 |
| | **0,05 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 4,703 g Phenol.** | | | | | |
| 1 | 101,8 | 100,0 | 757 | 32 | 100,1 | 0,1920 |
| 2 | 101,8 | 100,0 | — | 33 | 100,9 | 0,1600 |
| 3 | 101,2 | 99,9 | — | 35 | 100,9 | 0,1390 |
| 4 | 101,8 | 100,0 | — | 33 | 100,7 | 0,1234 |
| 5 | 101,8 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 0,1075 |
| 6 | 102,2 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 0,0995 |
| 7 | 102,0 | 99,9 | 756,5 | 35 | 100,4 | 0,0890 |
| 8 | 101,8 | 99,9 | — | 33 | 100,0 | 0,0805 |
| 9 | 101,8 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 0,0755 |
| 10 | 101,9 | 99,9 | — | 33 | 100,0 | 0,0691 |
| | **0,025 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 2,3515 g Phenol.** | | | | | |
| 1 | 101,2 | 99,9 | 754 | 32,5 | 100,0 | 0,1295 |
| 2 | 101,0 | 99,9 | — | 33 | 100,0 | 0,1098 |
| 3 | 101,0 | 99,9 | — | 33 | 100,0 | 0,0924 |
| 4 | 101,0 | 100,0 | 753 | 33 | 100,0 | 0,0793 |
| 5 | 100,7 | 100,0 | — | 33 | 100,1 | 0,0701 |
| 6 | 100,7 | 99,9 | — | 33 | 100,1 | 0,0638 |
| 7 | 100,6 | 99,9 | 752,5 | 33 | 100,0 | 0,0574 |
| 8 | 100,4 | 99,9 | 751,5 | 31 | 100,0 | 0,0520 |
| 9 | 100,5 | 100,0 | — | 32 | 100,0 | 0,0440 |
| 10 | 100,5 | 100,0 | — | 32 | 100,0 | 0,0409 |
| | **0,0125 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 1,17575 g Phenol.** | | | | | |
| 1 | 100,8 | 99,9 | 753 | 33 | 100,0 | 0,0882 |
| 2 | 100,8 | 99,9 | — | 32 | 100,2 | 734 |
| 3 | 100,8 | 99,9 | — | 33 | 100,0 | 614 |

| Destillat-nummer | Temperatur | | Barometer | Zeit | Destillat-menge | Phenol in 100 ccm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lösung | Dampf | mm | Min. | ccm | g |
| 0,0125 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 1,17575 g Phenol. | | | | | | |
| 4 | 100,8 | 99,9 | 754 | 33 | 100,0 | 0,0531 |
| 5 | 100,8 | 99,8 | — | 33 | 100,1 | 467 |
| 6 | 100,8 | 99,9 | — | 33 | 100,3 | 414 |
| 7 | 100,8 | 100,0 | 756 | 33 | 100,0 | 0,0370 |
| 8 | 100,8 | 100,0 | 756,5 | 32 | 100,1 | 340 |
| 9 | 100,7 | 99,9 | — | 31 | 100,0 | 307 |
| 10 | 100,7 | 99,9 | — | 32 | 100,0 | 0,0284 |
| 0,005 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 0,4703 g Phenol. | | | | | | |
| 1 | 100,9 | 99,9 | 752 | 31 | 100,1 | 0,0459 |
| 2 | 100,8 | 100,0 | — | 32 | 100,3 | 377 |
| 3 | 100,9 | 100,0 | — | 33 | 100,1 | 325 |
| 4 | 100,9 | 100,0 | — | 32 | 100,0 | 0,0275 |
| 5 | 100,9 | 99,9 | — | 32 | 100,0 | 240 |
| 6 | 100,9 | 100,0 | — | 30 | 100,3 | 210 |
| 7 | 100,8 | 100,0 | — | 31 | 100,1 | 0,0188 |
| 8 | 100,8 | 100,0 | — | 31 | 100,0 | 170 |
| 9 | 100,8 | 100,0 | 752 | 32 | 100,8 | 155 |
| 10 | 100,8 | 100,0 | — | 32 | 100,0 | 143 |
| 0,004 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 0,3762 g Phenol. | | | | | | |
| 1 | 100,8 | 99,9 | 749 | 30 | 100,0 | 0,0397 |
| 2 | 100,7 | 99,9 | — | 31 | 100,2 | 329 |
| 3 | 100,7 | 100,0 | — | 31 | 100,0 | 278 |
| 4 | 100,7 | 100,0 | — | 31,5 | 100,0 | 0,0235 |
| 5 | 100,7 | 100,0 | — | 33 | 100,9 | 201 |
| 6 | 100,6 | 100,0 | — | 32 | 100,0 | 178 |
| 7 | 100,7 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 0,0158 |
| 8 | 100,6 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 141 |
| 9 | 100,6 | 99,9 | — | 33 | 100,0 | 126 |
| 10 | 100,6 | 100,0 | 749 | 33 | 100,0 | 117 |
| 0,002 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 0,18812 g Phenol. | | | | | | |
| 1 | 100,9 | 100,0 | 752 | 29 | 100,0 | 0,0270 |
| 2 | 100,9 | 100,0 | — | 31 | 100,1 | 215 |
| 3 | 100,7 | 100,0 | — | 32 | 100,2 | 175 |
| 4 | 100,6 | 100,0 | — | 31 | 100,4 | 0,0147 |
| 5 | 100,6 | 99,9 | — | 32 | 100,3 | 122 |
| 6 | 100,6 | 100,0 | — | 32 | 100,4 | 110 |

| Destillat-nummer | Temperatur Lösung | Temperatur Dampf | Barometer mm | Zeit Min. | Destillatmenge ccm | Phenol in 100 ccm g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,002 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 0,18812 g Phenol. | | | | | | |
| 7 | 100,6 | 100,0 | — | 31 | 100,5 | 0,0091 |
| 8 | 100,6 | 99,9 | — | 32 | 100,0 | 82 |
| 9 | 100,6 | 100,0 | — | 33 | 100,3 | 72 |
| 10 | 100,6 | 100,0 | 752 | 33 | 99,9 | 66 |
| 0,001 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 0,09406 g Phenol. | | | | | | |
| 1 | 101,0 | 100,0 | 754 | 29 | 100,0 | 0,0177 |
| 2 | 101,1 | 100,0 | — | 29 | 100,4 | 135 |
| 3 | 101,0 | 100,0 | — | 31 | 100,0 | 108 |
| 4 | 100,8 | 100,0 | — | 32 | 100,5 | 0,0089 |
| 5 | 100,9 | 99,9 | — | 32 | 100,6 | 65 |
| 6 | 100,9 | 99,9 | — | 32 | 100,2 | 58 |
| 7 | 100,9 | 99,9 | — | 32 | 100,3 | 0,0048 |
| 8 | 100,9 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 38 |
| 9 | 100,9 | 100,0 | — | 32 | 100,3 | 35 |
| 10 | 100,9 | 100,0 | 754 | 33 | 100,0 | 28 |

## B) Destillation reiner Phenollösungen.

| Destillat-nummer | Temperatur Lösung | Temperatur Dampf | Barometer mm | Zeit Min. | Destillatmenge ccm | Phenol in 100 ccm g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,025 Mol = 2,3515 g Phenol in 500 ccm. | | | | | | |
| 1 | 101,0 | 100,0 | 759 | 30 | 100,0 | 0,790 |
| 2 | 101,0 | 100,0 | — | 35 | 100,2 | 0,523 |
| 3 | 101,0 | 100,0 | — | 35 | 100,2 | 0,3594 |
| 4 | 101,0 | 100,0 | 760,5 | 31 | 100,0 | 0,2225 |
| 5 | 101,0 | 100,0 | — | 31,5 | 100,0 | 0,1484 |
| 0,005 Mol = 0,4703 g Phenol in 500 ccm. | | | | | | |
| 1 | 100,9 | 100,0 | 760,5 | 30 | 100,0 | 0,1616 |
| 2 | 101,0 | — | — | 30 | 100,0 | 0,1018 |
| 3 | 101,0 | — | — | 31 | 100,4 | 0,0704 |
| 4 | 101,0 | — | — | 31 | 100,0 | 0,0459 |
| 5 | 101,0 | 100,0 | 760,5 | 31 | 100,5 | 0,0302 |
| 6 | 101,0 | — | — | 29 | 100,0 | 0,0200 |
| 7 | 101,0 | — | — | 30 | 100,0 | 0,0133 |
| 8 | 101,0 | — | — | 30 | 100,0 | 0,0089 |
| 9 | 101,0 | — | — | 31 | 100,0 | 0,0062 |
| 10 | 101,0 | 100,0 | 760,5 | 31 | 100,0 | 0,0045 |

### III. Versuche mit 1000 ccm Destillationsflüssigkeit und Destillaten von je 25 ccm (Gruppe B).

### A) Destillation von Natriumphenolatlösungen.

| Destillatnummer | Temperatur Lösung | Temperatur Dampf | Barometer mm | Zeit Min. | Destillatmenge ccm | Phenol in 25 ccm g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Abteilung a.** | | | |
| 0,2 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 18,812 g Phenol. | | | | | | |
| 1 | 102 | 101 | 752 | 5,5 | 25,88 | 0,08718 |
| 2 | — | — | — | 6 | 25,30 | 8476 |
| 3 | — | — | — | 6 | 25,70 | 8302 |
| 4 | — | — | — | 6 | 25,92 | 8001 |
| 5 | — | — | — | 6 | 26,40 | 7808 |
| 6 | — | — | — | 6 | 26,40 | 7529 |
| 7 | — | — | — | 6 | 25,60 | 7466 |
| 8 | — | — | — | 6 | 25,40 | 7289 |
| 9 | — | — | — | 6 | 25,55 | 7030 |
| 10 | 102 | 101 | 752 | 6 | 26,25 | 6888 |
| 0,1 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 9,406 g Phenol. | | | | | | |
| 1 | 100,8 | 99,8 | 752 | 6 | 25,48 | 0,05422 |
| 2 | — | — | — | 6 | 25,09 | 5218 |
| 3 | — | — | — | 6,5 | 25,25 | 5101 |
| 4 | — | — | — | 7 | 25,62 | 4980 |
| 5 | — | — | — | 6,5 | 25,12 | 4963 |
| 6 | — | — | — | 7 | 25,25 | 4762 |
| 7 | — | — | — | 7 | 25,25 | 4709 |
| 8 | — | — | — | 6,5 | 25,55 | 4575 |
| 9 | — | — | — | 6,5 | 25,51 | 4445 |
| 10 | 100,8 | 99,8 | 752 | 7,5 | 25,38 | 4387 |
| 0,05 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 4,703 g Phenol. | | | | | | |
| 1 | 100,6 | 99,5 | 751 | 6 | 25,00 | 0,03777 |
| 2 | — | — | — | 6,5 | 25,00 | 3660 |
| 3 | — | — | — | 6,5 | 25,12 | 3538 |
| 4 | — | — | — | 6 | 25,05 | 3457 |
| 5 | — | — | — | 6,8 | 25,22 | 3354 |
| 6 | — | — | — | 7 | 25,22 | 3280 |
| 7 | — | — | — | 6 | 25,30 | 3192 |
| 8 | — | — | — | 6,5 | 25,05 | 3152 |
| 9 | — | — | — | 7 | 25,32 | 3065 |
| 10 | 100,6 | 99,5 | 751 | 6,5 | 25,20 | 3022 |

| Destillat-nummer | Temperatur | | Barometer | Zeit | Destillatmenge | Phenol in 25 ccm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lösung | Dampf | mm | Min. | ccm | g |
| **0,02 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 1,8812 g Phenol.** | | | | | | |
| 1 | 100,2 | 99,4 | 749,5 | 8 | 24,92 | 0,02359 |
| 2 | — | — | — | 8 | 24,90 | 2281 |
| 3 | — | — | — | 7,5 | 24,95 | 2222 |
| 4 | — | — | — | 7 | 25,18 | 2134 |
| 5 | — | — | — | 7,5 | 24,92 | 2083 |
| 6 | — | — | — | 7,5 | 24,95 | 2008 |
| 7 | — | — | — | 7 | 24,80 | 1971 |
| 8 | — | — | — | 7 | 24,86 | 1909 |
| 9 | — | — | — | 7 | 24,78 | 1880 |
| 10 | 100,2 | 99,4 | 749,5 | 6,5 | 24,85 | 1842 |
| **0,01 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 0,9406 g Phenol.** | | | | | | |
| 1 | 100,2 | 99,2 | 750,5 | 6,5 | 24,90 | 0,01483 |
| 2 | — | — | — | 6 | 25,25 | 1459 |
| 3 | — | — | — | 6,2 | 25,00 | 1408 |
| 4 | — | — | — | 6 | 25,16 | 1374 |
| 5 | — | — | — | 6 | 25,35 | 1300 |
| 6 | — | — | — | 6 | 25,04 | 1314 |
| 7 | — | — | — | 6 | 25,18 | 1264 |
| 8 | — | — | — | 6 | 25,05 | 1244 |
| 9 | — | — | — | 6 | 25,08 | 1225 |
| 10 | 100,2 | 99,2 | 750,5 | 6,2 | 25,18 | 1185 |
| **0,005 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 0,4703 g Phenol.** | | | | | | |
| 1 | 100,5 | 99,5 | 748 | 6 | 25,10 | 0,00985 |
| 2 | — | — | — | 6 | 25,00 | 964 |
| 3 | — | — | — | 6 | 25,20 | 944 |
| 4 | — | — | — | 6 | 25,00 | 916 |
| 5 | — | — | — | 6,5 | 25,85 | 868 |
| 6 | — | — | — | 6 | 24,90 | 864 |
| 7 | — | — | — | 7 | 24,95 | 819 |
| 8 | 100,5 | 99,5 | 748 | 6 | 26,45 | 798 |

## Abteilung b.

| Destillat-nummer | Lösung | Dampf | mm | Min. | ccm | g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0,1956 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 18,3986 g Phenol.** | | | | | | |
| 1 | 100,2 | 99,2 | 745 | 7 | 24,50 | 0,08562 |
| 2 | — | — | — | 7 | 24,52 | 8303 |
| 3 | — | — | — | 7 | 24,52 | 8092 |
| 4 | — | — | — | 7 | 24,64 | 7856 |
| 5 | 100,2 | 99,2 | 745 | 7 | 24,86 | 7680 |

| Destillat-nummer | Temperatur | | Barometer | Zeit | Destillatmenge | Phenol in 25 ccm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lösung | Dampf | mm | Min. | ccm | g |
| **0,09724 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 9,1462 g Phenol.** | | | | | | |
| 1 | 100,9 | 99,9 | 723 | 7,5 | 24,95 | 0,05324 |
| 2 | — | — | — | 7 | 25,15 | 5153 |
| 3 | — | — | — | 7 | 24,90 | 5067 |
| 4 | — | — | — | 6,5 | 25,05 | 4977 |
| 5 | 100,9 | 99,9 | 723 | 7 | 25,30 | 4855 |
| **0,048103 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 4,5244 g Phenol.** | | | | | | |
| 1 | 100,5 | 99,5 | 752 | 6 | 24,98 | 0,03748 |
| 2 | — | — | — | 7,5 | 24,90 | 3642 |
| 3 | — | — | — | 6,5 | 25,10 | 3504 |
| 4 | — | — | — | 6,5 | 24,89 | 3438 |
| 5 | 100,5 | 99,5 | 752 | 7 | 25,09 | 3336 |
| **0,01882 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 1,7707 g Phenol.** | | | | | | |
| 1 | 100,9 | 99,8 | 752,5 | 6 | 25,20 | 0,02155 |
| 2 | — | — | — | 7 | 25,02 | 2108 |
| 3 | — | — | — | 6 | 25,50 | 2089 |
| 4 | — | — | — | 6 | 25,00 | 2022 |
| 5 | 100,9 | 99,8 | 752,5 | 5 | 24,83 | 2018 |
| **0,009243 Mol Natriumphenolat in 1000 ccm entsprechend 0,8694 g Phenol.** | | | | | | |
| 1 | 100,0 | 99,4 | 751,5 | 7 | 25,00 | 0,01418 |
| 2 | — | — | — | 7 | 24,95 | 1397 |
| 3 | — | — | — | 7 | 25,00 | 1350 |
| 4 | — | — | — | 7 | 25,00 | 1305 |
| 5 | 100,0 | 99,4 | 751,5 | 7 | 24,80 | 1243 |

## B) Destillation reiner Phenollösungen.

| Destillat-nummer | Temperatur | Barometer | Zeit | Destillatmenge | Phenol in 25 ccm |
|---|---|---|---|---|---|
| | | mm | Min. | ccm | g |
| **0,02 Mol = 1,8812 g Phenol in 1000 ccm.** | | | | | |
| 1 | 100,2 | 755,5 | 7 | 25,00 | 0,09675 |
| 2 | — | — | 7 | 25,25 | 9193 |
| 3 | — | — | 7 | 24,70 | 8668 |
| 4 | — | — | 7 | 25,05 | 8214 |

| Destillat-nummer | Temperatur | Barometer mm | Zeit Min. | Destillat-menge ccm | Phenol in 25 ccm g |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,02 Mol = 1,8812 g Phenol in 1000 ccm. | | | |
| 5 | — | — | 7 | 25,05 | 0,07719 |
| 6 | — | — | 7,5 | 25,37 | 7312 |
| 7 | — | — | 7 | 25,30 | 6950 |
| 8 | — | — | 6,5 | 25,15 | 6595 |
| 9 | — | — | 7 | 25,00 | 6290 |
| 10 | 100,2 | 755,5 | 7 | 25,60 | 6021 |
| | | 0,012 Mol = 1,12872 g Phenol in 1000 ccm. | | | |
| 1 | 100 | 746,5 | 7 | 25,18 | 0,05952 |
| 2 | — | — | 6 | 25,40 | 5586 |
| 3 | — | — | 6,5 | 25,15 | 5386 |
| 4 | — | — | 6,5 | 28,10 | 4978 |
| 5 | — | — | 7 | 25,20 | 4832 |
| 6 | — | — | 7 | 25,10 | 4542 |
| 7 | — | — | 7 | 25,10 | 4358 |
| 8 | — | — | 6,5 | 25,20 | 4147 |
| 9 | — | — | 7 | 25,10 | 3930 |
| 10 | 100 | 746,5 | 7 | 25,18 | 3713 |
| | | 0,01 Mol = 0,9406 g Phenol in 1000 ccm. | | | |
| 1 | 100,0 | 752 | 7 | 24,78 | 0,04855 |
| 2 | — | — | 7 | 24,80 | 4647 |
| 3 | — | — | 6,5 | 24,95 | 4429 |
| 4 | — | — | 6,5 | 25,33 | 4226 |
| 5 | — | — | 7 | 25,43 | 4023 |
| 6 | — | — | 7 | 25,13 | 3815 |
| 7 | — | — | 7 | 25,00 | 3602 |
| 8 | — | — | 7 | 25,20 | 3421 |
| 9 | — | — | 7 | 25,15 | 3248 |
| 10 | 100,0 | 752 | 7 | 25,00 | 3075 |
| | | 0,005 Mol = 0,4703 g Phenol in 1000 ccm. | | | |
| 1 | 100,0 | 744 | 6 | 25,74 | 0,02431 |
| 2 | — | — | 6 | 25,85 | 2314 |
| 3 | — | — | 6,5 | 25,46 | 2211 |
| 4 | — | — | 6 | 25,00 | 2114 |
| 5 | — | — | 6 | 24,90 | 2025 |
| 6 | — | — | 6 | 25,18 | 1910 |
| 7 | — | — | 6,5 | 55,10 | 1783 |
| 8 | — | — | 7 | 25,25 | 1710 |
| 9 | — | — | 6 | 25,00 | 1615 |
| 10 | 100,0 | 744 | 6 | 25,00 | 1530 |

### IV. Berechnung der Hydrolyse des Natriumphenolats.

Zunächst galt es aus den Versuchsergebnissen mit reinen Phenollösungen das Verhältnis abzuleiten zwischen der Phenolmenge $d$ in jedem einzelnen Destillat — von 100 ccm in der Versuchsgruppe A und von 25 ccm in der Versuchsgruppe B — und der beim Beginn des Abdestillierens einer jeden Fraktion vorhandenen Phenolmenge in der destillierten Flüssigkeit — von 500 ccm in der Versuchsgruppe A und von 1000 ccm in der Versuchsgruppe B, welche Volume durch nachtropfendes Wasser stets konstant erhalten wurden. Die Phenolgehalte von 100 ccm bezw. von 25 ccm der einzelnen Fraktionen sind in den vorstehenden Tabellen bereits aufgeführt. Die anfänglichen Phenolgehalte $l_1, l_2, l_3 \dots$ von 500 ccm bezw. von 1000 ccm der destillierten Lösungen ergeben sich: $l_1$ für das erste Destillat $d_1$ als die ursprünglich aufgelöste, in den Tabellen verzeichnete Phenolmenge; $l_2$ für das zweite Destillat $d_2$ als diese ursprünglich aufgelöste Phenolmenge vermindert um den Phenolgehalt der ersten Fraktion; $l_3$, $l_4 \dots$ für das dritte und die folgenden Destillate $d_3$, $d_4 \dots$ ebenso die ursprüngliche Phenolmenge der Destillationsflüssigkeit vermindert um die Summe der Phenolgehalte der bereits überdestillierten Fraktionen.

Hiernach sind die nachverzeichneten Quotienten $d_1 / l_1$, $d_2 / l_2 \dots$ berechnet worden. (Tab. s. S. 77).

Nach der guten Übereinstimmung der Quotienten $Q = d / l$, einerseits der Versuchsgruppe A unter sich und andererseits der Gruppe B unter sich, durfte für jede Gruppe das Verhältnis der Phenolgehalte in je gleichen Volumen der Destillate zu den Phenolgehalten der zugehörigen destillierten Lösungen als konstant angesehen werden. Es ist also ganz allgemein das Verhältnis der Konzentration des Phenols im Dampfraum zu derjenigen im Flüssigkeitsraum eine konstante Größe, wenigstens innerhalb der untersuchten Konzentrationen.

Infolge der verschiedenen Versuchsumstände zeigt der mittlere Quotient 0,334 der Versuchsgruppe A nicht genau die Beziehung zu dem mittleren Quotienten 0,0523 der Gruppe B, welche die halbe Menge Destillationsflüssigkeit und die vierfache Destillatmenge ergeben sollten, er ist nicht achtmal so

groß, sondern bleibt hinter diesem Werte erheblich zurück: auf 0,334 gegen 8.0,0523 = 0,420.

Quotienten $d/l$ der Versuchsgruppe A:

500 ccm Destillationsflüssigkeit und je 100 ccm Destillat.

| Destillat-nummer | $d/l$ | Ursprünglicher Phenolgehalt in 500 ccm | |
|---|---|---|---|
| | | 0,025 Mol | 0,005 Mol |
| 1 | $d_1/l_1$ | 0,336 | 0,343 |
| 2 | $d_2/l_2$ | 0,335 | 0,329 |
| 3 | $d_3/l_3$ | 0,346 | 0,340 |
| 4 | $d_4/l_4$ | 0,327 | 0,336 |
| 5 | $d_5/l_5$ | 0,325 | 0,333 |
| 6 | $d_6/l_6$ | — | 0,331 |
| 7 | $d_7/l_7$ | — | 0,329 |
| 8 | $d_8/l_8$ | — | 0,328 |
| 9 | $d_9/l_9$ | — | 0,341 |
| | Mittelwert | 0,334 | 0,335 |

Gesamtmittelwert des Quotienten $d/l = 0,334$.

Quotienten $d/l$ der Versuchsgruppe B:

1000 ccm Destillationsflüssigkeit und je 25 ccm Destillat.

| Destillat-nummer | $d/l$ | Ursprünglicher Phenolgehalt in 1000 ccm | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,02 Mol | 0,012 Mol | 0,01 Mol | 0,005 Mol |
| 1 | $d_1/l_1$ | 0,0514 | 0,0527 | 0,0516 | 0,0517 |
| 2 | $d_2/l_2$ | 515 | 522 | 520 | 519 |
| 3 | $d_3/l_3$ | 512 | 531 | 525 | 523 |
| 4 | $d_4/l_4$ | 511 | 518 | 527 | 528 |
| 5 | $d_5/l_5$ | 506 | 530 | 530 | 533 |
| 6 | $d_6/l_6$ | 505 | 527 | 530 | 531 |
| 7 | $d_7/l_7$ | 506 | 533 | 528 | 524 |
| 8 | $d_8/l_8$ | 506 | 535 | 530 | 530 |
| 9 | $d_9/l_9$ | 508 | 537 | 532 | 523 |
| 10 | $d_{10}/l_{10}$ | 512 | 535 | 532 | 532 |
| | Mittelwert | 0,0509 | 0,0529 | 0,0527 | 0,0526 |

Gesamtmittelwert des Quotienten $d/l = 0,0523$.

Aber dies tut der Genauigkeit und der Übereinstimmung der aus den beiderseitigen Beobachtungsergebnissen berechneten Hydrolysengrade keinen Abtrag, weil jederseitig Phenol und Phenolat in je dem nämlichen Apparat destilliert wurden und deshalb der jedem der beiden Destillationsapparate anhaftende Abkühlungsfehler sich auch bei der Destillation des aus Phenolat durch Hydrolyse frei gewordenen Phenols in demselben Verhältnis wiederholt. Der dem Quotienten anhaftende Abkühlungsfehler hebt sich also wieder weg bei seiner Benutzung zur Berechnung des freien Phenols in der destillierten Natriumphenolatlösung aus dem beobachteten um den gleichen Bruchteil unrichtigen Phenolgehalt des Destillats. Demgemäß stehen denn auch die aus den beiden Versuchsgruppen berechneten nachher aufgeführten Hydrolysengrade untereinander in guter Übereinstimmung.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Beträge der Hydrolyse des Natriumphenolats für die untersuchten Konzentrationen, die folgenderweise abgeleitet worden sind.

Aus den Ergebnissen der Phenoldestillationen jeder der beiden Versuchsgruppen wurden die durch Hydrolyse frei gewordenen Phenolmengen der Destillationsflüssigkeiten berechnet durch Division des Phenolgehalts der Destillate durch den Quotienten $Q$, für Gruppe A = 0,334 und für Gruppe B = 0,0523. Das Verhältnis dieser freien Phenolmengen zu dem Gesamtphenol in den destillierten Lösungen ergab den Grad der Hydrolyse des gelösten Natriumphenolats, der in Prozenten ausgedrückt wurde.

Die Berechnung des Hydrolysengrades erfolgte demgemäß nach der Formel

$$\text{Hydrolyse} = \frac{ph\,.\,100}{Q\,.\,C}\ \text{Prozent.}$$

Darin bedeutet $ph$ den Phenolgehalt des Destillats, $Q$ den Quotienten und $C$ die Konzentration der destillierten Lösung an Gesamtphenol, die in den nachstehenden Tabellen für beide Versuchsgruppen in Mol auf 1000 ccm angegeben ist.

Dieses Verfahren schließt gewisse Vernachlässigungen von Nebenumständen in sich, die nachher erörtert werden sollen, in ihrer Gesamtwirkung aber diese Art der Ableitung der Hydrolysenbeträge gerechtfertigt erscheinen lassen.

## Hydrolyse des Natriumphenolats in Prozenten nach den Versuchsreihen der Gruppe A (S. 68 bis S. 71).

**Konstante Destillationsflüssigkeit 500 ccm, Destillat je 100 ccm.**

**Anfangskonzentration in Molen auf 1000 ccm.**

| Destillat-nummer | 1,0 | 0,5 | 0,4 | 0,2 | 0,1 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,39 | 5,83 | 6,19 | 8,61 | 12,24 |
| 2 | 3,91 | 5,03 | 5,39 | 7,63 | 10,41 |
| 3 | 3,35 | 4,48 | 4,68 | 6,70 | 9,35 |
| 4 | 2,97 | 3,95 | 4,29 | 5,89 | 8,58 |
| 5 | 2,75 | 3,55 | 3,91 | 5,52 | 7,70 |
| 6 | 2,51 | 3,31 | 3,64 | 5,10 | 7,31 |
| 7 | 2,67 | 3,04 | 3,40 | 4,81 | 6,82 |
| 8 | 2,20 | 2,89 | 3,17 | 4,45 | 6,34 |
| 9 | 2,08 | 2,72 | 3,00 | 4,33 | 6,11 |
| 10 | 1,94 | 2,58 | 2,91 | 4,04 | 5,78 |

| Destill.-Nummer | 0,05 | 0,025 | 0,01 | 0,008 | 0,004 | 0,002 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 16,52 | 22,50 | 29,28 | 31,66 | 43,08 | 56,45 |
| 2 | 14,75 | 20,25 | 26,64 | 29,32 | 40,06 | 53,01 |
| 3 | 13,06 | 17,18 | 25,21 | 27,50 | 37,63 | 51,51 |
| 4 | 11,71 | 16,72 | 23,30 | 25,54 | 36,14 | 51,25 |
| 5 | 10,78 | 15,57 | 22,02 | 23,93 | 34,11 | 45,00 |
| 6 | 10,18 | 14,56 | 20,80 | 23,02 | 34,73 | 47,92 |
| 7 | 9,45 | 13,67 | 20,00 | 22,15 | 32,46 | 45,90 |
| 8 | 8,87 | 13,17 | 19,40 | 21,26 | 32,80 | 44,70 |
| 9 | 7,69 | 12,43 | 18,90 | 20,43 | 32,59 | 47,40 |
| 10 | 7,35 | 12,07 | 18,65 | 20,41 | 32,56 | 44,90 |

## Hydrolyse des Natriumphenolats in Prozenten nach den Versuchsreihen der Gruppe B (S. 72 bis S. 75).

**Konstante Destillationsflüssigkeit 1000 ccm, Destillat je 25 ccm.**

Anfangskonzentration in Molen auf 1000 ccm.

### Abteilung a.

| Destill.-Nummer | 0,2 | 0,1 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,005 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 8,86 | 11,02 | 15,35 | 23,97 | 30,14 | 40,04 |
| 2 | 8,65 | 10,67 | 15,00 | 23,47 | 30,12 | 40,02 |
| 3 | 8,51 | 10,49 | 14,61 | 23,15 | 29,55 | 39,96 |
| 4 | 8,24 | 10,29 | 14,39 | 22,51 | 29,29 | 39,68 |
| 5 | 8,08 | 10,32 | 14,07 | 22,23 | 28,14 | 38,37 |
| 6 | 7,82 | 9,95 | 13,86 | 21,68 | 28,85 | 38,02 |
| 7 | 7,79 | 9,89 | 13,58 | 21,58 | 28,18 | 37,72 |
| 8 | 7,64 | 9,66 | 13,50 | 21,09 | 28,16 | 37,49 |
| 9 | 7,39 | 9,43 | 13,23 | 21,00 | 28,14 | — |
| 10 | 7,27 | 9,36 | 13,13 | 20,81 | 27,64 | — |

### Abteilung b.

| Destillatnummer | 0,1956 | 0,09724 | 0,048103 | 0,01882 | 0,009243 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 8,90 | 11,13 | 15,83 | 23,26 | 31,17 |
| 2 | 8,67 | 10,83 | 15,51 | 23,04 | 31,23 |
| 3 | 8,49 | 10,71 | 15,05 | 23,11 | 30,68 |
| 4 | 8,28 | 10,58 | 14,55 | 22,64 | 30,14 |
| 5 | 8,13 | 10,38 | 14,55 | 22,87 | 29,17 |
| 6 | — | — | — | — | — |
| 7 | — | — | — | — | — |
| 8 | — | — | — | — | — |
| 9 | — | — | — | — | — |
| 10 | — | — | — | — | — |

Die oben auf S. 78 erwähnten Nebeneinflüsse, welche wegen ihrer eigentümlichen Gesamtwirkung im vorliegenden Falle nicht das umständliche, auf S. 81 u. 82 beschriebene Vorgehen erheischten, um sie unter allen Umständen tunlichst auszuschalten, waren folgende: Während der Destillation finden andauernd zwei Vorgänge statt, welche in entgegengesetzter Richtung hinwirken auf Störung des ursprünglichen Gleichgewichts in der Lösung. Einerseits wird freies Phenol entfernt und infolgedessen wird weiteres Phenol aus vorher noch ungespaltenem Natriumphenolat gebildet; es findet eine fortwährende Nachhydrolyse statt in dem Maße, als freies Phenol abdestilliert. Dieser Umstand wirkt darauf hin, die Menge des Phenols im Destillat größer zu ergeben, als der freien Phenolmenge zu Beginn des Destillierens entspricht. Andererseits wird durch die Entfernung von Phenol Natriumhydroxyd überschüssig in stetig zunehmder Menge und dadurch immer mehr der Nachhydrolyse des Phenolats entgegengewirkt.

Um den Einfluß aller Nebenwirkungen möglichst zu verringern, müßte die Menge der Destillationsflüssigkeit sehr groß und die Destillatmenge sehr klein gewählt werden. Beides hat jedoch für die Ausführung der Versuche seine Grenzen. Nachdem in der Versuchsgruppe A die Destillationsflüssigkeit 500 ccm und das Destillat 100 ccm, also ein Fünftel der Destillationsflüssigkeit betragen hatte, wurde für die Versuchsgruppe B ein Destillationsflüssigkeitsvolum von 1000 ccm und eine Destillatmenge von 25 ccm, also von ein Vierzigstel der Destillationsflüssigkeit gewählt. Weiter in der Destillatmenge herabzugehen, erschien nicht rätlich, weil sonst die unvermeidlichen Fehler, z. B. beim Auffangen und Messen der Destillatmengen, eine verhältnismäßig zu große Bedeutung gewonnen hätten. Ein Liter Destillationsflüssigkeit wäre wohl auch nicht zu überschreiten wegen störender Abkühlungen und allzugroßer Temperaturunterschiede in verschiedenen Schichten der Destillationsflüssigkeit.

Man hätte nun, um möglichst annähernd den Zustand zu ermitteln in welchem sich die ursprüngliche Lösung vor Beginn der Destillation befand, die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen graphisch darstellen können. Hierfür waren die stufenweisen Gesamtmengen von Destillat, in Versuchs-

gruppe A 100, 200, 300 ... ccm und in Versuchsgruppe B 25, 50, 75 ... ccm, als Abszissen aufzutragen und die zugehörigen insgesamt überdestillierten Phenolmengen als Ordinaten. Die sich dadurch ergebende Kurve war bis zum Nullpunkt der Abszissenachsen zu verlängern, das bis dorthin fehlende Stück zu interpolieren, weil für das Destillat Null, d. h. zu Beginn der Destillation, die übergegangene Phenolmenge ebenfalls Null war. Man konnte dann für jede beliebige Destillatmenge die mit übergegangene Phenolmenge als Ordinate abgreifen, etwa für das Destillat 1 ccm, für welches die erörterten Einflüsse kaum in Betracht kommen konnten. Dieses Verfahren mußte bei der Bestimmung des Hydrolysengrades von Ammoniumsalzen aus den Ergebnissen der Destillationsreihen eingeschlagen werden.[1])

Im vorliegenden Falle des Natriumphenolats konnte aber die geschilderte graphische Darstellung der einzelnen Versuchsreihen erspart bleiben. Denn es ergab sich bei der Destillation von Natriumphenolatlösungen der gleiche Kurvenverlauf wie bei einer Lösung von reinem Phenol. Jede Phenolatkurve deckte sich mit der Kurve für reines Phenol von dem Punkte gleicher Phenolmengen im Destillate an. Es zeigte sich ein gleiches Koordinatenverhältnis, ein gleicher Quotient (vgl. S. 76). Dieser bleibt zudem für den ganzen Verlauf der Phenolkurve der gleiche und somit auch für die Phenolatkurven. Aus dieser Verhältnisgleichheit durfte man aber auch auf eine absolute Gleichheit der freien Phenolmengen schließen, indem man erwog, daß bei der äußerst geringen elektrolytischen Dissoziation des freien Phenols, $K = 1{,}3 . 10^{-10} (t = 18^{0})$[2]), die verhältnismäßig große Menge des freien undissoziierten Phenols nicht wesentlich beeinflußt werden kann durch die Gegenwart von Natriumphenolat, auch wenn dies großenteils als ionisiert vorauszusetzen ist. Bei jeder angewandten Konzentration ist der dissoziierte Bruchteil des freien Phenols verschwindend klein gegenüber der Gesamt-

---

[1]) Alex. Naumann u. Adolf Rücker, dies. Journ. [2] 74, 249 bis 275 (1906).

[2]) Z. f. physikal. Ch. 32, 137 (1900).

menge des freien Phenols. Ließ also eine Phenolatlösung unter sonst gleichen Umständen die gleiche Phenolmenge übergehen wie eine Phenollösung, so mußte sie auch eine gleiche Menge freien Phenols enthalten.

Hiermit steht auch die Tatsache in Einklang, daß für gleiche Anfangskonzentrationen der zu destillierenden Lösungen, bezüglich des Grades der Hydrolyse, die Ergebnisse der Versuchsgruppe A, bei 500 ccm Destillationsflüssigkeit und je 100 ccm Destillat, übereinstimmen mit denjenigen der Versuchsgruppe B, bei 1000 ccm Destillationsflüssigkeit und je 25 ccm Destillat. Daraus darf man auch schließen, daß die Nebeneinflüsse, Nachhydrolyse infolge des Abdestillierens von Phenol und Einwirkung des in der Destillationsflüssigkeit sich anreichernden überschüssigen Natriumhydroxyds, sich beim Natriumphenolat innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler gegenseitig aufgehoben hatten.

Hierin findet die oben eingeschlagene Berechnung des Hydrolysengrades von gelöstem Natriumphenolat aus den Ergebnissen der einzelnen Versuchsreihen der beiden Versuchsgruppen ihre Rechtfertigung.

Für je die ersten Destillate, bei deren Übergang sich die Zusammensetzung der ursprünglichen Destillationsflüssigkeiten am wenigsten geändert hatte, ergeben sich folgende Hydrolysenprozente:

Hydrolyse des Natriumphenolats.

Berechnet aus je dem ersten Destillat.

| | Bei konstant 500 ccm Destillationsflüssigkeit und 100 ccm Destillat | Bei konstant 1000 ccm Destillationsflüssigkeit und 25 ccm Destillat |
|---|---|---|
| Konzentration in Molen auf 1000 ccm | Prozente der Hydrolyse | |
| 1,0 | 4,89 | — |
| 0,5 | 5,83 | — |
| 0,4 | 6,19 | — |

| | Bei konstant 500 ccm Destillationsflüssigkeit und 100 ccm Destillat | Bei konstant 1000 ccm Destillationsflüssigkeit und 25 ccm Destillat |
|---|---|---|
| Konzentration in Molen auf 1000 ccm | Prozente der Hydrolyse | |
| 0,2 | 8,61 | 8,86 |
| 0,1956 | — | 8,90 |
| 0,1 | 12,24 | 11,02 |
| 0,09724 | — | 11,13 |
| 0,05 | 16,52 | 15,35 |
| 0,048103 | — | 15,83 |
| 0,025 | 22,50 | — |
| 0,02 | — | 23,97 |
| 0,01882 | — | 23,26 |
| 0,01 | 29,28 | 30,14 |
| 0,009243 | — | 31,17 |
| 0,008 | 31,66 | — |
| 0,005 | — | 40,04 |
| 0,004 | 43,08 | — |
| 0,002 | 56,45 | — |

### V. Ionisationsgrad des Wassers bei 100°.

Unter gewissen Voraussetzungen würde sich hiernach der Ionisationsgrad des Wassers bei 100° berechnen lassen und zwar zu $4,4 . 10^{-7}$. Es soll aber auf diesen Punkt erst zurückgekommen werden, wenn im Gange befindliche Untersuchungen die Einfügung von Werten gestatten, die der Beobachtung näher stehen als die jetzt benutzten mutmaßlichen.

### VI. Einfluss von überschüssigem Natriumhydroxyd.

Bei der Destillation von Natriumphenolatlösungen wird in dem Maße als Phenol übergeht eine äquivalente stetig wachsende Menge von Natriumhydroxyd in der Destillationsflüssigkeit überschüssig. Um von dem Einfluß überschüssigen Natriumhydroxyds eine möglichst unmittelbare Anschauung zu bekommen, sind die nachstehenden Versuchsreihen mit je fünf aufeinanderfolgenden Destillaten in gleicher Weise erzielt worden, wie diejenigen der Gruppe A. Nur waren für jede Versuchsreihe steigende Mengen von Natriumhydroxyd dem

Natriumphenolat in der Destillationsflüssigkeit zugesetzt worden. Diese wurde gleichfalls durch nachtropfendes Wasser beständig auf 500 ccm erhalten.

| Destillat-nummer | Temperatur Lösung | Temperatur Dampf | Barometer mm | Zeit Min. | Destillat-menge ccm | Phenol in 100 ccm g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 18,812 g Phenol + 0,00 Mol Natriumhydroxyd. | | | | | | |
| 1 | 102,4 | 100,0 | 756,5 | 35 | 100,2 | 0,3882 |
| 2 | 102,2 | 99,0 | — | 35 | 100,3 | 0,3315 |
| 3 | 102,0 | 99,0 | — | 33 | 100,0 | 0,2835 |
| 4 | 101,5 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 0,2550 |
| 5 | 102,0 | 100,0 | 758 | 33 | 100,1 | 0,2292 |
| 0,2 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 18,812 g Phenol + 0,2 Mol Natriumhydroxyd. | | | | | | |
| 1 | 102,5 | 100,0 | 750,3 | 29 | 100,0 | 0,0310 |
| 2 | 102,0 | 100,0 | — | 30 | 100,0 | 0,0285 |
| 3 | 102,0 | 99,9 | — | 30 | 100,1 | 0,0280 |
| 4 | 102,0 | 100,0 | — | 33 | 100,0 | 0,0267 |
| 5 | 102,0 | 100,0 | 750,3 | 31 | 100,0 | 0,0265 |
| 0,2 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 18,812 g Phenol + 2.0,2 Mol Natriumhydroxyd. | | | | | | |
| 1 | 102,2 | 100,0 | 752,0 | 30 | 100,0 | 0,0213 |
| 2 | 102,1 | — | — | 33 | 100,0 | 0,0198 |
| 3 | 102,1 | — | — | 32 | 100,0 | 0,0195 |
| 4 | 102,1 | — | — | 31 | 100,0 | 9,0189 |
| 5 | 102,0 | 100,1 | 752,0 | 33 | 100,0 | 0,0186 |
| 0,2 Mol Natriumphenolat in 500 ccm entsprechend 18,812 g Phenol + 3.0,2 Mol Natriumhydroxyd. | | | | | | |
| 1 | 102,4 | 100,0 | 752 | 31 | 100,0 | 0,0160 |
| 2 | 102,5 | — | — | 28 | 100,0 | 0,0156 |
| 3 | 102,3 | 100,1 | — | 33 | 100,2 | 0,0170 |
| 4 | 102,6 | 100,0 | — | 30 | 100,0 | 0,0152 |
| 5 | 102,5 | — | 752 | 32 | 100,2 | 0,0149 |

Schon durch eine äquimolekulare Menge von Natriumhydroxyd wird die Hydrolyse des Natriumphenolats bedeutend zurückgedrängt, die ins erste Destillat von 100 ccm übergehende Phenolmenge auf fast ein Dreizehntel. Es ist dies anzusehen als die Folge der zahlreichen, mit dem Natriumhydroxyd zugefügten Hydroxylionen und der durch sie bedingten starken Abnahme des Ionisationsgrades des Wassers. Die Einwirkung weiterer Natriumhydroxydmengen wird von untergeordneter Bedeutung, wie die dritte und vierte Versuchsreihe vorstehender Tabelle lehren. Die Lösungen verhalten sich ähnlich wie eine sehr verdünnte Phenollösung, deren einzelne aufeinanderfolgende Destillate nur wenig im Phenolgehalt abnehmen und demgemäß eine der Abszissenachse sich asymptotisch nähernde Kurve ergeben (vgl. die Tabelle auf S. 75).

Um auch über den Einfluß geringerer Mengen von überschüssigem Natriumhydroxyd eine Vorstellung zu gewinnen, war für Versuchsgruppe B die Anordnung so getroffen, daß bei den Versuchsreihen der Abteilung b ursprünglich ebensoviel Natriumphenolat, ohne überschüssiges Natriumhydroxyd, gelöst war, als der bei jeder Versuchsreihe der Abteilung a nach dem fünften Destillat zurückgebliebenen Phenolmenge entsprach. Es steht dann je das erste Destillat der Abteilung b gegenüber je dem sechsten Destillat der Abteilung a. Bei gleichem Natriumphenolatgehalt hatte aber die Destillationsflüssigkeit der Gruppe a noch diejenige Natriumhydroxydmenge im Überschuß, welche der in den fünf vorhergehenden Destillaten übergegangenen Gesamtphenolmenge äquivalent ist. In diesem Sinne sind die folgenden Werte der Versuchsguppe B entnommen und zum Vergleich nebeneinander gestellt worden. (Vgl. die Tabelle auf S. 87).

Neben dem schon aus den Versuchsreihen der Tabelle auf S. 85 gefolgerten Verhalten ersieht man weiter, daß bei konzentrierteren Lösungen, die zu einem kleineren Bruchteil hydrolytisch gespalten sind, schon ein geringer Überschuß von Natriumhydroxyd einen recht bedeutenden Einfluß ausübt auf das Verhältnis der überdestillierenden Phenolmengen, dieser Einfluß aber mit der Verdünnung der destillierten Lösungen rasch abnimmt, selbst bei mehrfachem Überschuß von Natriumhydroxyd. Es erklärt sich dies durch den mit der Ver-

dünnung zunehmenden Grad der Hydrolyse (s. S. 84), wodurch schon die Natriumphenolatlösung auch ohne Zusatz von Natriumhydroxyd in verhältnismäßig reicherem Maße abgespaltenes Natriumhydroxyd oder vielmehr dessen Hydroxylionen enthält.

| Phenol-konzentration der Lösung auf 1000 ccm | Phenolgehalt der Destillate | | Überschüssiges Natriumhydroxyd bei Abteilung a zu Beginn der sechsten Destillation | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | erstes Destillat der Abteilung b | sechstes Destillat der Abteilung a | | | |
| Mol | g | g | g | Millimol | Mol auf 1 Mol Natrium-phenolat |
| 0,19560 | 0,08562 | 0,07529 | 0,1764 | 4,38 | 0,0224 |
| 0,09724 | 0,05324 | 0,04762 | 0,1097 | 2,73 | 0,0281 |
| 0,04810 | 0,03748 | 0,03280 | 0,0759 | 1,89 | 0,0391 |
| 0,01862 | 0,02174 | 0,02008 | 0,0473 | 1,18 | 0,0627 |
| 0,00923 | 0,01418 | 0,01314 | 0,0300 | 0,75 | 0,0812 |

Teils bereits ausgeführte, teils unternommene Versuche über den Einfluß sonstiger Zusätze auf die Destillation von Phenollösungen und von Phenolatlösungen lassen näheren Aufschluß erhoffen.

## Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

### Über die Tautomeriefrage bei den Benzimidazolen;

von

**Otto Fischer.**

Im Anschluß an meine früheren Abhandlungen über die Benz- und Naphtimidazole möchte ich hier auf die Tautomeriefrage bei diesen Substanzen zurückkommen, zumal, wie ich damals[1]) hervorhob, hierbei noch eine Meinungsdifferenz zu beseitigen ist. Während nämlich meine Auffassung dahin geht, daß bei diesen Benzimidazolen virtuelle Tautomerie anzunehmen ist, so daß die Lage des N-Wasserstoffs nicht fixiert ist, sondern zwischen den beiden Stickstoffatomen hin- und herpendelt, was durch folgende Schreibweise:

N
H C.$CH_3$
N

wiedergegeben werden kann[2]), nimmt Herr R. Meldola, gestützt auf Versuche mit Eynon, Eyre und Lane[3]) an, das beim $\mu$-Methylnaphtimidazol zwei strukturisomere Formen existieren.

Es ist klar, daß, wenn dies letztere zutrifft, meine Ansichten sich nicht aufrecht erhalten lassen. Es mußten daher

[1]) Dies. Journ. [2] **73**, 423—424.

[2]) Sehr interessant ist die Auffassung von Giuseppe Oddo, der die ganze Tautomeriefrage durch mesohydrische Formeln zu erklären versucht.

[3]) Journ. chem. Soc. **83**, 1185 (1903); Proc. chem. Soc. **20**, 214; **21**, 24; s. a. Centralbl. **1900**, II, 972 u. 1242; **1903**, II, 1443; **1905**, I, 613 u. 826.

die Versuche von Meldola einer Nachprüfung unterzogen werden, die ich mit Herrn cand. chem. H. Klöffler ausgeführt habe. Nach den Angaben von Meldola erhält man bekanntlich aus demselben Ausgangsmaterial, dem 2,4-Dinitro-$\alpha$-Acetnaphtalid, je nachdem man mit Zinn oder Eisen reduziert, zwei isomere Äthenyltriamidonaphtaline ($\mu$-Methyl-4-Aminonaphtimidazole), deren Isomerie im Sinne folgender Formelbilder gedeutet wird:

I.

NH
C . $CH_3$.
N
$NH_2$

II.

N
C . $CH_3$.
NH
$NH_2$

Von den beiden Basen wurde die eine nur wasserhaltig erhalten [1]), ebenso ihre Salze. Es wurde nun aus beiden Basen die Aminogruppe eliminiert und durch H ersetzt, wobei zwei strukturisomere $\mu$-Methylnaphtimidazole gewonnen wurden, wovon das eine mit der von Prager [2]) als Harz beschriebenen Base identisch sei, während die andere in Schuppen kristallisierende, selbst aus siedendem Alkohol oder Anilin mit 1 Mol. $H_2O$ gewonnen werde, bei 258° sich durkel färbte und bei 264° schmelze. Was nun zunächst das Pragersche Produkt anbetrifft, so wird dasselbe durch mehrtäges Behandeln von Äthenylbromnaphtylenamidin mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung gewonnen. Prager gibt an, daß seine Base eine zähe Masse bilde, die im Vakuum allmählich fest werde. Andererseits erhielt ich mit Reindl und Fetzer [3]) aus $\alpha\beta$-Naphtylendiamin und Eisessig eine schön kristallisierende Base

[1]) Journ. chem. Soc. 83, 1185 (Centralbl. 1903, II, 1444).
[2]) Ber. 18, 2161 (1885). [3]) Ber. 34, 934 (1901).

vom Schmelzp. 168°—169° (der korrig. Schmelzp. ist 172° bis 173°). Herr Klöffler hat nun zunächst nochmals die Pragersche Base nach dessen Angaben dargestellt. Er erhielt sie als zähes Harz. Als dieses jedoch, in wenig verdünntem Holzgeist gelöst, mit einigen Kristallen unserer Base vom Schmelzp. 168°—169° geimpft wurde, erstarrte alsbald die Masse zu einem Brei von Kristallen, die sich bezüglich Schmelzpunkt und Eigenschaften der Salze als identisch mit dem von uns aus Naphtylendiamin und Eisessig gewonnenen Produkte erwiesen. Es konnten so 80—90 % an reinem μ-Methylnaphtimidazol aus der zähen Masse gewonnen werden. Die Ursache, daß die Pragersche Substanz so schlecht kristallisiert, ist also entweder, was ich für wahrscheinlich halte, einer Verunreinigung durch Hydrosubstanzen zuzuschreiben, oder aber es könnte ein desmotropes Gemenge sein. Was nun das zweite angeblich strukturisomere μ-Methylnaphtimidazol von R. Meldola (s. o.) anbetrifft, so konnten Herr Klöffler und ich leicht nachweisen, daß dieses gar kein μ-Methylnaphtimidazol ist, sondern zu der von St. von Niementowski[1]) entdeckten Klasse von Oxanhydrobasen gerechnet werden muß. Es ist daher entweder als Oxäthylnaphtylendiamin oder als μ-Methylnaphtoxoimidazol zu bezeichnen und enthält zwei H-Atome weniger als Herr Meldola annimmt. Dementsprechend ist auch das obenerwähnte wasserhaltige Aminoprodukt desselben in Wirklichkeit Oxäthenyltriamidonaphtalin, wie folgende Formeln andeuten:

NH
N—C . $CH_3$
O
$NH_2$

NH
N—C . $CH_3$.
O

[1]) Ber. 20, 1874 (1887); Ber. 25, 860 (1892).

Zunächst bemerke ich, daß die experimentellen Versuche des Herrn Meldola und seiner Mitarbeiter von Klöffler und mir durchaus bestätigt werden konnten. Wir erhielten das sogenannte zweite Äthenyldiaminonaphtalin mit den Eigenschaften, die R. Meldola, Eyre und Lane[1]) angeben. Die dort angegebene Formel $C_{12}H_{10}N_2 + H_2O$ erscheint schon nach den Versuchen von Meldola, Eyre und Lane sehr zweifelhaft; behält doch diese Substanz das vermeintliche Kristallwasser so fest, daß es nicht ohne Zersetzung der Substanz ausgetrieben werden kann, ja beim Umkristallisieren aus siedendem Anilin in der Substanz bleibt, was wir bestätigen können. Wir fanden ferner den Schmelzpunkt, richtiger Zersetzungspunkt, 264° bestätigt, dabei färbte sich die Substanz stark braun, während das μ-Methylnaphtimidazol (Schmelzp. 169°) vollkommen unzersetzt flüchtig ist. Auch diese Eigenschaften sind mit der Auffassung Meldolas schwer verständlich; denn es ist nicht einzusehen, warum eine Substanz, die sich nur durch die verschiedene Lagerung der doppelten Bindung im Imidazolring vom Isomeren unterscheidet, nicht auch unzersetzt flüchtig sein soll. Diese Base vom Schmelzp. 264° geht durch Reduktionsmittel in die bei 169° schmelzende über. Wir mischten sie mit etwas Eisenpulver und erhitzten, wobei ein Destillat entstand, das nach der Reinigung aus Methylalkohol bei 169° schmolz. Der hohe Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit der Substanz, die Zersetzung bei der Destillation und das Verhalten bei der Reduktion sind alles Eigenschaften, wie sie den Oxanhydrobasen Niementowskis entsprechen. Nicht minder sind aber auch die Analysen für die Formel $C_{12}H_{10}N_2O$ bei weitem besser stimmend als für $C_{12}H_{12}N_2O$.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O$:
C 72, H 6, N 14,0 %.
Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$:
C 72,7, H 5,1, N 14,1 %.
Gefunden (von Meldola):
C 72,28, H 5,55, N 14,21 u. 14,06 %
Gefunden (von uns):
C 72,41, H 5,32, N — %.
72,50, 5,16, — „ .

[1]) Transactions of the Chem. Soc. 83, 1190 u. 1191 (1903).

0,1968 g Substanz gaben 0,5225 g $CO_2$ und 0,0935 g $H_2O$.
0,1844 g Substanz gaben 0,4902 g $CO_2$ und 0,0850 g $H_2O$.

Wie man sieht wurde immer zuviel Kohlenstoff und zuwenig Wasser für $C_{12}H_{12}N_2O$ gefunden.

Wir ziehen aus allem den Schuß, daß ein strukturisomeres $\mu$-Methylnaphtimidazol bisher nicht existiert. Die Versuche Meldolas können daher nicht gegen die Tautomerie der Naphtimidazole herangezogen werden.

---

Bei diesen Betrachtungen drängt sich noch eine andere interessante Frage unwillkürlich auf, die mit der Tautomerie der Imidazole in direktem Zusammmenhang stehen könnte. Wie ich früher[1]) berichtet habe, wirkt Jodmethyl in der Kälte auf $\mu$-Methyltolimidazol vom Schmelzp. 202°—203° derart ein, daß beide strukturisomere Monomethylverbindungen entstehen, deren Isomerie durch folgende Formeln wiederzugeben ist:

I. $CH_3$, N, C . $CH_3$., N, $CH_3$

II. $CH_3$, $CH_3$, N, N, C . $CH_3$.

Man sollte nun erwarten, daß diesen beiden Monomethylverbindungen zwei strukturisomere Jodmethyladditionsprodukte entsprächen. Dies ist ja auch nicht unwahrscheinlich, aber es gehen diese isomeren Jodmethylate so leicht ineinander über, daß ihre Isolierung bisher nicht gelang. Denn wenn man z. B. $\mu$-Methyltolimidazol in Methylalkohol und Jodmethyl längere Zeit auf 60°—70° erhitzt, so ist die gebildete Ammoniumverbindung nach dem Umkristallisieren aus Wasser einheitlich schmelzend bei 221° (s. frühere Abhandlung). Durch Kochen mit Kalilauge erhält man daraus ferner nur ein Karbinol (Schmelzp. 167°—168°); niemals wurde ein zweites beobachtet. Um die Frage nochmals einwandfrei zu behandeln, hat Herr Dr. Fritz Römer auf meine Veranlassung die beiden isomeren Monomethylverbindungen auf dem früher beschriebenen

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 425—426 (1906).

Wege[1]) nochmals dargestellt. Es wurde zunächst Metanitroparatoluidin methyliert, dann reduziert und das entsprechende 4-N-Methyltoluylendiamin mit Eisessig gekocht. So erhielten wir das früher beschriebene Imidazol vom Schmelzp. 142°, das nur

$CH_3$ ⟨Benzolring⟩ $\begin{matrix}-N\\-N\end{matrix}\!\!>C.CH_3$, am unteren N: $CH_3$

konstituiert sein kann. Das isomere 3-N-Methyltoluylendiamin wurde nach dem Verfahren von O. Fischer und Rigaud[2]) aus 4-Nitro-metakresol und Monomethylamin, Reduktion und Behandeln des 3-N-Methyltoluylendiamins mit Eisessig gewonnen. Es schmilzt bei 123°. Als wir nun die beiden isomeren Methyltolimidazole mit Jodmethyl und einigen Tropfen Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließen, schied sich teils von selber, teils auf Zusatz von Äther dasselbe Jodmethylat vom Schmelzpunkt 221° ab. Auch gaben die getrennt mit Kalilauge behandelten Ammoniumjodide dasselbe Karbinol vom Schmelzpunkt 167°—168°. Man könnte nun annehmen, daß auch die Ammoniumjodide der N-methylierten Imidazole tautomere Substanzen seien. Dies scheint mir aber zweifelhaft. Vielmehr dürfte sich dieses Verhalten so erklären, daß sich das Jodmethyl zunächst an die doppelte Bindung anlagert, wodurch aus beiden Isomeren dasselbe labile Jodid

$CH_3$ ⟨Benzolring⟩ $\begin{matrix}-N(CH_3)\\-N(CH_3)\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$

entsteht, das sich dann in das beständige Ammoniumjodid umlagert.

Erlangen, Januar 1907.

---

[1]) Ber. 26, 196 (1883) und ebenda 35, 1260.

[2]) Ber. 35, 1259 (1902). Anm. Die dortige Angabe, daß A. Reissert (Ber. 31, 394) denselben Methyläther gewonnen habe, beruht auf einem Irrtum. Die Reissertsche Verbindung ist ein Isomeres von nahezu demselben Schmelzpunkt, wodurch die Verwechslung entstand.

# Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

## 68. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen;

von

R. Stollé.

### XXIII. Abhandlung:

Zur Konstitution der s-Dihydrotetrazine (Isodihydrotetrazine).

C. Bülow vertritt in seinen Abhandlungen[1]) den Standpunkt, als habe er für das symm. Dihydrotetrazin die Konstitution als N-Amidotriazol nachgewiesen. Mir scheint die Art der Beweisführung nicht einwandfrei. Zu den drei Tatsachen, die Bülow[2]) bei kritischer Betrachtung der Formel des Dihydrotetrazins als „auffallend" bezeichnet:

1. Warum liefert „die symmetrisch gebaute" Verbindung kein Diacetyl-, sondern nur ein Monoacetylderivat?
2. Wie kommt es, daß sie nur durch salpetrige Säure glatt in ein 1,3,4-Triazol übergeführt wird? und
3. haben wohl für die meisten Chemiker die aufgestellten Formeln der Aldehydkondensationsprodukte etwas stark Befremdendes an sich

ist zu bemerken:

Zu 1. Pinner[3]) hat sowohl eine Monoacetyl- wie auch eine Diacetylverbindung des Diphenyl-s-dihydrotetrazins

---

[1]) Ber. 39, 2618 (1906): „Über das 1-N-Amido-3,4-triazol (N-Amido-$\beta\beta'$-pyrrodiazol), ein Beitrag zur Kenntnis des sogenannten N-Dihydrotetrazins (Isobisdiazomethans, Trimethintriazimids)"; Ber. 39, 3372 (1906): „Kondensationsprodukte von Dihydraziden zweibasischer Säuren"; Ber. 39, 4106 (1906): „Zur Kenntnis des sogenannten Dihydrotetrazins. Kondensation von 1-N-Amido-3,4-triazol mit Acetonylaceton."

[2]) Ber. 39, 2620 (1906).

[3]) Ann. Chem. 297, 262 (1897).

(Diphenyl-N-amidotriazols) und auch anderer s-Dihydrotetrazine dargestellt. Wenn nun von dem nicht substituierten s-Dihydrotetrazin noch keine Diacetylverbindung gewonnen worden ist, so schließt dies einmal die Bildungsmöglichkeit einer solchen nicht aus und andererseits sollte N-Amidotriazol wie auch s-Dihydrotetrazin eine Diacetylverbindung liefern.

Zu 2. Hantzsch und Silberrad[1]) sagen: „Fast alle Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, Chromsäure und Salpetersäure, lassen das Dihydrotetrazin unverändert oder zerstören es vollständig. Nur Sticktrioxyd verwandelt es ziemlich glatt in Triazolnitrat." Reduktionsversuche sind also wohl noch nicht gemacht worden. Pinner[2]) hat aber Diphenyltriazol nicht nur durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenyl-s-Dihydrotetrazin (Diphenyl-N-amidotriazol), sondern auch durch Reduktion von Diphenyl-γ-Dihydrotetrazin mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Natrium und Alkohol erhalten. Ein Stickstoffatom läßt sich also nicht nur durch salpetrige Säure aus dem sechsgliedrigen Dihydrotetrazinring unter Übergang desselben in den fünfgliedrigen Triazolring (bezw. dem fünfgliedrigen N-amidotriazolring) herausnehmen. Dazu sei an die Bildung von Osotriazolen aus Osotetrazonen[3]) unter dem Einfluß von Mineralsäuren oder von Eisenchlorid

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}N{-}NC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_3.C{=}N{-}NC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.C{=}N \\ | \\ CH_3C{=}N \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5$$

oder von salpetriger Säure[4])

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}N{-}NH \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5.C{=}N{-}NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N \\ | \\ C_6H_5.C{=}N \end{matrix}\!\!>\!NH$$

erinnert.

Zu 3. Die Formel des Aldehydkondensationsproduktes

$$\begin{matrix} & N & & N & \\ CH & & CH.C_6H_5 & & CH \\ & N & - & N & \end{matrix}$$

[1]) Ber. 33, 85 (1900).

[2]) Ann. Chem. 297, 260 (1897).

[3]) v. Pechmann, Ber. 21, 2758 (1888) u. Ann. Chem. 262, 291 (1891).

[4]) Dies. Journ. [2] 70, 440 (1904); 68, 469 (1903). Es ist für die am Stickstoff nicht substituierten Osotetrazine auch die Konstitution als Amidoosotriazol in Betracht zu ziehen.

dürfte kaum etwas so stark Befremdendes haben, wenn man dieselbe mit den Aldehydkondensationsprodukten des Methylhydrazins[1]) (I), des Äthylendihydrazins[2]) (II) und des 2,3-Naphtylendihydrazins[3]) (III) vergleicht.

I.

$$\begin{array}{l} CH_3.N-N=CH.C_6H_5 \\ \quad\quad >CH.C_6H_5 \\ CH_3.N-N=CH.C_6H_5 \end{array}$$ ,

II.

$$\begin{array}{l} CH_2-N-N=CH.C_6H_5 \\ \mid \quad\quad >CH.C_6H_5 \\ CH_2-N-N=CH.C_6H_5 \end{array}$$ ,

III.

$$C_{10}H_6\begin{array}{l} \diagup N-N=CH.C_6H_5 \\ \quad\quad >CH.C_6H_5 \\ \diagdown N-N=CH.C_6H_5 \end{array}$$ .

Wenn Bülow[4]) für die Entstehung des Kondensationsproduktes aus Dihydrotetrazin und Diacetbernsteinsäureester die Formulierung

$$\begin{array}{l} N=CH \\ \mid \quad\quad >N.NH_2 \\ N=CH \end{array} + \begin{array}{l} HOC(CH_3)=C.COOR \\ \quad\quad\quad\quad\quad \mid \\ HO.C(CH_3)=C.COOR \end{array} = 2H_2O =$$

$$\begin{array}{l} N=CH \\ \mid \quad\quad >N-N< \\ N=CH \end{array} \begin{array}{l} C(CH_3)=C.COOR \\ \quad\quad\quad\quad \mid \\ C(CH_3)=C.COOR \end{array}$$

gibt, so bedeutet dies keineswegs einen „eindeutigen" Beweis für die Konstitution des s-Dihydrotetrazins, denn auch unter Zugrundelegung der alten Formel ließe sich diese Kondensation erklären.

$$\begin{array}{c} NH \\ CH \quad\quad N \\ \mid \quad\quad \| \\ N \quad\quad CH \\ NH \end{array} + \begin{array}{l} HO.C(CH_3):C.COOR \\ \quad\quad\quad\quad\quad \mid \\ HO.C(CH_3):C.COOR \end{array} = 2H_2O +$$

---

[1]) Harries u. Haga, Ber. 31, 62 (1898).

[2]) Stollé, dies. Journ. [2] 67, 143 (1903) und R. Greeff: „Über die Darstellung von Alkylhydrazinen und Alkylenhydrazinen". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904.

[3]) Franzen, Ber. 38, 269 (1905).

[4]) Ber. 39, 2621 (1906).

$$
\begin{array}{ccl}
 & N & C(CH_3)=C.COOR \\
CH & & N \\
N & & CH \\
 & N & C(CH_3)=C.COOR
\end{array}
$$

Das Gleiche gilt für die Kondensation mit Acetonylaceton.[1])

Pinner[2]) hat schon vor Jahren in Erwägung gezogen, daß „die erwähnten Isodihydrotetrazine vielleicht Amidotriazole sind und daß die Isomerisation der Hydrazoverbindung in folgender Weise verläuft:

$$
R.C\begin{matrix} \diagup NH-NH \diagdown \\ \diagdown N=N \diagup \end{matrix}C.R \rightarrow R.C\begin{matrix} \diagup N-NH_2 \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup \end{matrix}C.R.
$$

„Allein schon die Erwägung, daß alsdann diese Verbindungen sehr stark basische Eigenschaften besitzen müßten (schon die Triazole sind in starken Säuren löslich), scheint mir diese Annahme unzulässig zu machen.

Ich habe geglaubt, auch folgendes für die Pinnersche Ansicht ins Feld führen zu können.[3])

Dihydrazidchloride

$$
R.C\begin{matrix} \diagup N-N \diagdown \\ \diagdown Cl \quad Cl \diagup \end{matrix}C.R
$$

liefern mit Hydrazinhydrat v-Dihydrotetrazine, die als solche zweifellos durch ihre Überführbarkeit in Azokörper, Tetrazine, gekennzeichnet sind. Diese v-Dihydrotetrazine lassen sich durch Einwirkung von Salzsäure in wäßriger oder alkoholischer Lösung in s-Dihydrotetrazine umlagern und für diese Umlagerung scheint mir zunächst die Formulierung nach Pinner

$$
R.C\begin{matrix} \diagup N-N \diagdown \\ \diagdown NH-NH \diagup \end{matrix}C.R \rightarrow R.C\begin{matrix} \diagup NH-N \diagdown \\ \diagdown N-NH \diagup \end{matrix}C.R
$$

[1]) Ber. 39, 4107 (1906).

[2]) Ann. Chem. 297, 238 (1897).

[3]) Dies. Journ. [2] 73, 282 (1906).

wahrscheinlicher als

```
     N——N                 N—N
R.C⁄      ⧵⧵C.R   ➤  R.C⁄     ⧵⧵C.R.
   ⧵       ⁄           ⧵     ⁄
    NH—NH               N—NH₂
```

„Denn es wäre nicht einzusehen, weswegen, wenn die umgelagerte Form, wie dies doch der Fall ist, die beständigere ist, sich diese nicht unmittelbar im Sinne der Gleichung

```
     N—N                         N—N
R.C⁄    ⧵⧵C.R = 2HCl +  R.C⁄     ⧵⧵C.R
   ⧵Cl    Cl               ⧵   N  ⁄
     +                         |
    NH₂                       NH₂
     |
    NH₂
```

gebildet haben sollte."

Eine Rückverwandlung von Diphenyl-s-Dihydrotetrazin (Diphenyl-N-amidotriazol) in Diphenyl-v-Dihydrotetrazin beim Kochen mit Alkali hat nicht festgestellt werden können. Ich bin mir wohl bewußt, daß trotzdem meine obige Schlußfolgerung, da mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat, also in alkalischer Lösung gearbeitet wurde, nicht einwandfrei ist; ich habe nur zeigen wollen, daß die Frage nach der Konstitution der bei der Umlagerung der v-Dihydrotetrazine entstehenden Verbindungen noch als eine offene zu betrachten sein dürfte.

Heidelberg, 10. Dezember 1906.

# Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

## Die Stellung des Tellurs im periodischen System der Elemente;

von

**A. Gutbier** und **F. Flury.**

Die in den letzten Jahren ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen haben bekanntlich erneut bewiesen, daß das Tellur ein höheres Verbindungsgewicht besitzt, als das Jod; die zahlreichen Bemühungen, die Einheitlichkeit des Tellurs experimentell zu widerlegen, sind nicht von Erfolg gekrönt worden, und so muß das Tellur nach dem heutigen Stande der Forschung als Element betrachtet werden.

Daß man unter den obwaltenden Umständen den Forderungen des periodischen Systems dadurch gerecht zu werden versuchte, daß man das Tellur nach der Höhe seines Atomgewichts in die achte Gruppe, also hinter das Jod unter die Platinmetalle stellte[1]), ist leicht begreiflich; aber es ist wohl zu überlegen, daß nur eine einzige Tatsache ein solches Verfahren rechtfertigt: der von J. W. Retgers[2]) beobachtete Isomorphismus zwischen Kaliumtellurat und Kaliumosmiat![3])

Alle anderen, bisher mitgeteilten Erscheinungen, welche auf eine Analogie zwischen dem Tellur und den Platinmetallen hinzuweisen scheinen, sind nach dem, was J. W. Retgers in seinen klassischen Arbeiten niedergelegt hat, für die vorliegende Frage absolut belanglos, weil sie in

[1]) H. Erdmann, Lehrbuch der anorg. Chem., 4. Aufl., S. 734 und 740.

[2]) Z. physik. Chem. 10, 533 (1893).

[3]) Siehe auch A. Gutbier, Studien über das Tellur, S. 59.

gleicher Weise auch für andere Elemente, bezw. deren Verbindungen zutreffen.[1])

Die vielen diesbezüglichen Beispiele aus der reichhaltigen Literatur anzuführen oder auch nur anzudeuten, ist unnötig; schon Karl Seubert[2]) hat sich dahin ausgesprochen[3]), daß der Nachweis, daß das Tellur dem Osmium chemisch näher stehe, als dem Selen und Schwefel, nicht geglückt erscheine und ein Blick in die nachfolgende Tabelle:

| | Ru | Rh | Pd |
|---|---|---|---|
| Atomgewicht | 101,7 | 103,0 | 106,5 |
| Spez. Gewicht | 12,261 | 12,1 | 11,4 |
| Spez. Wärme | 0,0611 | 0,05803 | 0,0592 |
| Atomvolumen | 8,3 | 8,5 | 0,3 |
| Schmelzpunkt | 1800° (?) | 2000° | 1500°—1643° |

| | Te | Os | Ir | Pt |
|---|---|---|---|---|
| Atomgewicht | **127,6** | 191 | 193,0 | 194,8 |
| Spez. Gewicht | **6,25** | 22,477 | 22,421 | 21,50 |
| Spez. Wärme | **0,0475** | 0,03113 | 0,0323 | 0,0324 |
| Atomvolumen | **20,4** | 8,5 | 8,6 | 9,0 |
| Schmelzpunkt | **450°—525°** | 2500° | 1950°—2500° | 1760°—1855° |

[1]) Eine Eigenschaft der Tellurverbindungen, nämlich ihr eigentümliches Verhalten beim Erhitzen mit Chlorammonium, schien uns neuerdings auf die Zugehörigkeit des Elements zu den Platinmetallen hinzuweisen, indem die von H. Rose — Pogg. Ann. **64**, 568 — beobachteten, charakteristischen Reduktionserscheinungen bei den Tellurverbindungen aufzutreten schienen; unsere Untersuchungen — Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 152 (1903) — haben aber gelehrt, daß auch hier eine Analogie mit den Reaktionen der Platinmetalle absolut ausgeschlossen ist.

[2]) Z. anorg. Chem. **33**, 246 (1903).

[3]) Die vorliegende kurze Mitteilung war in ähnlicher Form vor ungefähr 4 Jahren druckfertig gestellt; wir unterließen damals die

in welcher die charakteristischen Konstanten des Tellurs und der Platinmetalle zum Vergleiche zusammengestellt sind[1]), lehrt die Unhaltbarkeit der Einreihung des Tellurs in die achte Gruppe des Systems ohne weitere Diskussion; derartige gewaltige Unterschiede werden sonst im System niemals wieder angetroffen.

Wenn einerseits jedem, der die hier behandelte Frage experimentell zu lösen einmal versucht hat, das Tellur, um mit Karl Seubert[2]) zu sprechen, als Fremdling in der Platingruppe trotz des sicher bestehenden Isomorphismus zwischen Kaliumtellurat und Kaliumosmiat erscheinen muß, so lassen sich doch andererseits gegen die Einreihung des Tellurs in die Schwefel-Selen-Gruppe auch gewichtige Gründe anführen.[3]) Als wichtigster Einwand hat wohl immer noch die Tatsache zu gelten, daß Isomorphieerscheinungen zwischen Tellur und Schwefel und Selen noch nicht sicher nachgewiesen sind[4]), obwohl kürzlich Giovanni Pellini und

Publikation, weil Karl Seuberts treffliche Arbeit erschien. Nachdem nun aber Hugo Erdmann in der neuen Auflage seines Lehrbuches das Tellur wieder in die Reihe der Platinmetalle gestellt hat und die im Erscheinen begriffene neue Auflage von Gmelin-Friedheim das Tellur abermals zwischen Antimon und Wismut — nach alten, als unrichtig nachgewiesenen Angaben von Mitscherlich und Rammelsberg — behandelt, glauben wir uns zu den obigen Zeilen berechtigt, umsomehr, als der eine von uns sich fast fünf Jahre mit dem Studium des Tellurs und dann mit eingehenden Untersuchungen über die Platinmetalle beschäftigt hat.

[1]) Nach Landolt-Börnsteins physikalisch-chemischen Tabellen. 3. Aufl.; siehe auch Karl Seubert a. a. O. S. 249.

[2]) A. a. O. S 249.

[3]) Vergl. hierzu z. B. die treffenden Bemerkungen bei W. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chem., II. Aufl., S. 323.

[4]) Vergl. Berzelius, Lehrbuch; Mitscherlich, Lehrbuch; Rammelsberg, Mineralchemie; Handl und von Lang, Wiener Akad. Ber. 43, 117; Staudenmaier, Ztschr. anorg. Chem. 10, 189 (1895); Oppenheim, Inaug-Diss., Göttingen 1857; W. Muthmann, Ztschr. Krist. 17, 336; Muthmann und Schäfer, Ber. 26, 1008 (1893); A. Gutbier, Studien über das Tellur; Giovanni Pellini, Atti R. Acad. dei Lincci Roma [5] 15, I, 629, und besonders J. W. Retgers, Z. physik. Chem. 8, 71; 9, 400; 12, 595 und 16, 628.

Giovanni Vio[1]) zeigen konnten, daß Schwefel und Tellur auf Grund der Erstarrungskurve als isomorph anzusehen sind.

Und trotz aller geltend zu machenden Einwände ist das Tellur im periodischen System mit Schwefel und Selen zu einer Triade zu vereinigen. Alfred Werner[2]) hat durch seinen Ausbau des periodischen Systems klar nachgewiesen, daß sich die an vier verschiedenen Stellen des Systems auftretenden Unregelmäßigkeiten

| I. | | II. | |
|---|---|---|---|
| Argon | Kalium | Kobalt | Nickel |
| 39,9 | 39,15 | 59,0 | 58,7 |

| III. | | IV. | |
|---|---|---|---|
| Tellur | Jod | Neodym | Praseodym |
| 127,6 | 126,97 | 143,6 | 140,5 |

periodisch wiederholen, und daß sich diese vier Fälle in zwei Untergruppen einteilen lassen, indem die Fälle III. und IV. gleichsam die periodische Wiederholung der Fälle I. und II. sind!

Damit erscheint uns die Frage nach der Stellung des Tellurs im periodischen System der Elemente — soweit es der Stand chemischer Forschung heute gestattet — in durchaus befriedigender Weise beantwortet.

[1]) Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 46.

[2]) Ber. 38, 914 (1905) und „Neue Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“.

„Belassen wir daher dem Tellur den Platz, der ihm nach seiner chemischen Eigenart so ausgesprochen zukommt." Diesen Ausspruch Karl Seuberts halten wir auf Grund der Mitteilung Alfred Werners und unserer eigenen Untersuchungen für vollkommen berechtigt.

Erlangen und Würzburg, Januar 1907.

---

# Über Abkömmlinge des Cyanurs;

von

**H. Finger.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Cyanurchlorid bildet mit im Überschuß angewendetem Hydrazinhydrat Cyanurtrihydrazid[1]) $(CN)_3(NH.NH_2)_3$. Der Körper wird sofort analysenrein erhalten, wenn man zu einer alkoholischen Hydrazinhydratlösung das Cyanurchlorid in Acetonitril gelöst allmählich zugibt und hierauf noch kurze Zeit erhitzt. Der gebildete weiße Niederschlag wird nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Alkohol, heißem Wasser und zuletzt Alkohol und Äther auf der Nutsche gewaschen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 73,51 %.
Berechnet sind 73,69 %.

Cyanurhydrazid löst sich sehr leicht in wäßrigen Mineralsäuren und Eisessig. Die Lösungen liefern mit Aldehyden und Isatin Kondensationsprodukte. Acetessigester löst das Hydrazid beim Erhitzen unter Bildung eines Reaktionsproduktes. Versetzt man die konz. Lösung des Chlorhydrats

[1]) Das Cyanurtrihydrazid ist auch in einer Dissertation von Fr. Näbe, die sich im Druck befindet, beschrieben, jedoch nicht näher untersucht worden. E. v. M.

mit Natriumnitritlösung, so wird bei vorsichtigem Arbeiten ein fester weißer Körper ausgeschieden, der in Äther löslich ist und beim Erhitzen heftig explodiert. Erhitzen mit Natronlauge spaltet Stickstoffwasserstoff aus diesem Produkt ab, das hiernach wohl als Kohlenstickstoff $C_3N_{12}$ (Cyanurtriazid) angesprochen werden kann; den analytischen Beleg hoffe ich in Kürze zu liefern.

Cyanurchlorid reagiert in Acetonitrillösung lebhaft mit Silbernitrit, es scheidet sich Chlorsilber momentan ab und aus der Mutterlauge kommen allmählich farblose Kriställchen zum Vorschein; die nähere Untersuchung wird erweisen, ob hier Trinitrocyanur vorliegt.

Ausführlichere Mitteilung über die hier kurz beschriebenen Körper werde ich demnächst an anderer Stelle machen.

Darmstadt, Institut für org. Chemie d. Techn. Hochschule.

# Die
# van't Hoff-Wislicenussche Konfigurationslehre;
von
## Arthur Michael.

Im Band 348 der Annalen der Chemie hat W. Lossen die von mir zur experimentellen Prüfung der im Titel genannten Hypothese angestellten Untersuchungen zum Teil kritisch besprochen und zum Teil wiederholt. Lossen schließt seine Arbeit mit der Bemerkung, daß „von den Einwänden, welche Michael gegen die Theorie von Wislicenus erhoben hat, viele durchaus berechtigt sind. Dieselben würden aber wahrscheinlich mehr Beachtung in weiteren Kreisen finden, wenn die mit ihnen veröffentlichten Versuche Michaels und die von ihm an diese geknüpften Erörterungen weniger Veranlassung zu berechtigten Einwendungen gäben.“[1]) Ich bin der Meinung, daß die „berechtigten Einwendungen“ auf Mißverständnisse in betreff meiner Versuche zurückführbar sind. Wie ich,[2]) findet auch Lossen,[3]) daß, entgegengesetzt der Forderung der obigen Hypothese, Bromwasserstoff wesentlich leichter aus Bromfumar- als aus Brommaleïnsäure abgespalten wird. Nach Lossen[4]) ist das angewandte Verhältnis von Säure und Base bei meinen Versuchen nicht „genau“ angegeben; er meint aber, aus folgendem von mir, gelegentlich einer völlig verschiedenen Frage „aufgestelltem“ Satz: „die Alkalisalze der Brommaleïn- und Bromfumarsäure in wäßriger Lösung sind bekanntlich beim Kochen beständig“[5]) schließen zu dürfen, daß ich „etwas mehr Alkali angewandt habe, als zur Bildung neutraler Salze nötig war“.[6])

---

[1]) Ann. Chem. **348**, 340 (1906).
[2]) Dies. Journ. **52**, 311 (1895).
[3]) Ann. Chem. **348**, 314.
[4]) Daselbst 316.
[5]) Dies. Journ. [2] **52**, 312.
[6]) Ann. Chem. **348**, 316.

In meiner Untersuchung werden zunächst gleichartige Versuche mit Chlorfumar- und Chlormaleïnsäure beschrieben. Dort wird angegeben, daß „etwas mehr als die theoretische Menge wäßriger Kalilauge"[1]) zur Anwendung kam, und bei jedem der zahlreichen Versuche werden die gebrauchten Gewichtsmengen Säure sowie Alkali angeführt. Die Details der Versuche bei den entsprechenden Bromsäuren werden nicht angegeben, sondern man findet, daß „bei den Versuchen zur Ermittelung der Abspaltungsverhältnisse der Brommaleïn- und Bromfumarsäure die bei den chlorhaltigen Säuren angeführten Bedingungen innegehalten sind",[2]) und daß „mehr Kalilösung als die theoretische Menge angewandt wurde." Darauf folgt eine Besprechung der gewonnenen Resultate, wobei wiederholt der Einfluß der Verdünnung und Abschwächung des angewandten, überschüssigen Alkalis in Betracht gezogen wird.[3])

Beim verständigen Lesen meiner Angaben kann man über das angewandte Verhältnis Base und Säure nicht in Zweifel bleiben, dagegen sind die Ungereimtheiten, die mir zugeschrieben werden, durchaus unverständlich. Es handelt sich um das Problem der relativen Leichtigkeit der Abspaltung von Halogenwasserstoff; die Versuche wurden meistens bei etwa 10° ausgeführt. Wie könnte man nun diese Frage mit der von der Zersetzung neutraler Salze verwechseln? Noch unbegreiflicher ist dieser Irrtum, wenn man in Betracht zieht, daß jene Frage im folgenden Kapitel meiner Arbeit[4]) untersucht wurde und daß die oben von Lossen zitierte Angabe über die Beständigkeit solcher neutralen Salze in siedender, wäßriger Lösung dort vorkommt. Offenbar ist eine solche Angabe mit der Tatsache, daß bei meinen bei 10° ausgeführten Abspaltungsversuchen mit Bromfumarsäure nahezu 100 % Bromwasserstoff eliminiert wurden, gar nicht zu reimen. Auch besteht kein logischer Zusammenhang zwischen jener Beständigkeit der neutralen Alkalisalze und den Halogenwasserstoff-Abspaltungsversuchen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 306.
[2]) Daselbst S. 308–309.
[3]) Daselbst S. 310–311.
[4]) Daselbst S. 311.

Eine andere Folgerung der van't Hoffschen Hypothese glaubte J. Wislicenus[1]) ziehen zu dürfen, daß eine Kohlendioxydabspaltung aus den Salzen gewisser $\beta$-Halogensäuren nur dann vor sich gehe, wenn Metall und Halogen „plansymmetrisch" zu einander stehen. Diese Annahme wurde damals mit den Silbersalzen von $\Delta^{\beta}$-Halogensäuren experimentell geprüft, wobei es sich ergab, daß, entgegengesetzt der stereochemischen Voraussetzung, die Zersetzung leichter bei einer maleïnoïden als bei einer fumaroïden Säure vor sich geht.[2]) Es wurde darauf hingewiesen, „daß die Kohlendioxydabspaltung eine direkte Folge der Bildung des Bromsilbers ist und nicht, wie man vielleicht meinen könnte, daß zunächst Bromwasserstoff unter Bildung von acetylendicarbonsaurem Silber entsteht, welches Salz unter Kohlendioxydabgabe sich weiter zersetzt. In dem Falle hätte man wegen des ungleich größeren Zerfalls der Bromfumarsäure das Verhältnis gerade umgekehrt erwarten sollen".[3]) Hierzu bemerkt Lossen[4]): „Dieser Schluß ist offenbar irrig; der Versuch kann doch nur ergeben, daß die Kohlensäureabspaltung proportional der Bromsilberbildung ist. Das muß aber bei jeder der beiden Interpretationen der Fall sein". Wenn der Zerfall des Silbersalzes durch direkte Vereinigung des Halogens mit dem Silber vor sich geht, so muß die $CO_2$-Bildung proportional der AgBr-Bildung sein. Findet aber zunächst die Bromwasserstoffabspaltung statt, so muß die nächste Phase in der Bildung von Bromsilber und saurem acetylendicarbonsaurem Silber bestehen. In diesem Falle würde das Verhältnis der AgBr- zur $CO_2$-Bildung von der relativen Leichtigkeit der Entstehung von Bromwasserstoff aus dem Salze im Vergleich zu der Zersetzbarkeit des sauren acetylendicarbonsauren Silbers abhängen; ein Verhältnis, das

[1]) Räuml. Anord. S. 64 (1887).

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 311—317, 326.

[3]) Daselbst S. 314. Lossen war im Irrtum, wenn er behauptet (Ann. Chem. 348, 316), daß ich in betreff der Beständigkeit der Alkalisalze der Brommaleïn- und Bromfumarsäure in wäßriger Lösung einen, nach seinen viel späteren Untersuchungen, unrichtigen Satz aufgestellt habe. Ich habe nur eine damals angenommene Tatsache hervorgehoben, sonst hätte ich nicht „bekanntlich" in den Satz eingeschrieben. Übrigens handelte es sich nicht um stundenlang fortgesetztes Sieden.

[4]) Ann. Chem. 348, 317.

von den Versuchsbedingungen abhängig sein könnte. Obwohl es sich nicht um einen irrigen Schluß von mir, sondern von Lossen handelt, muß ich gestehen, daß mir das Argument Lossens durchaus als unzutreffend erscheint. Es ist nachgewiesen worden, daß die Bromwasserstoffabspaltung viel leichter bei einem bromfumar- als bei einem brommaleïnsauren Salze vollzogen wird. Wenn der Zerfall der Silbersalze durch zunächst erfolgende Entstehung von Bromwasserstoff vor sich ginge, so müßte daher in einer gewissen Zeit viel mehr vom sauren acetylendicarbonsauren Silber aus dem bromfumar- als aus dem brommaleïnsauren Silber entstehen. Folglich müßte die Kohlendioxydbildung rascher beim ersteren als beim letzteren Salze stattfinden, was mit dem Experiment im Widerspruch steht.

Nach Wislicenus[1]) widerstritt die von Bandrowski[2]) beobachtete Bildung von Dibromfumarsäure aus Acetylendicarbonsäure seiner Hypothese derart, daß er angab: „Meine Theorie ist deshalb entweder falsch, oder der Vorgang ist nicht der, als welchen man ihn angesehen hat, d. h. kein einfacher Additionsprozeß". Wislicenus suchte nun experimentell nachzuweisen, daß die Reaktion von „höchst verwickelter Natur" sei. In konzentrierter, wäßriger Lösung entsteht neben Dibromfumar-, Bromwasserstoff-, Kohlen-, und Oxalsäure, auch etwas Dibrommaleïnsäure; letztere Säure soll um so mehr entstehen, je verdünnter die angewandte wäßrige Lösung ist. Um die Bildung von Dibromfumarsäure zu erklären nahm nun Wislicenus an, daß zunächst entstehende Dibrommaleïnsäure Bromwasserstoff addiert, um in Tribrombernsteinsäure überzugehen, woraus durch Austritt von Bromwasserstoff Dibrommaleïnsäure entstehen solle; anderseits, daß dieselbe Tribromsäure auch aus der durch Addition von Brom an aus Acetylendicarbonsäure entstandenen Brommaleïnsäure gebildet werden solle. Man hätte indessen schon aus dem tatsächlich Bekannten schließen können, daß diese stattlichen Reihen von Annahmen unhaltbar waren[3]); in der Tat, als sie einer experimentellen

---

[1]) Ann. Chem. **246**, 69 (1888).
[2]) Ber. **12**, 2212 (1879).
[3]) Dies. Journ. [2] **46**, 212.

Prüfung unterworfen wurden, zeigte es sich, daß diese Spekulationen von Wislicenus in jeder Beziehung den Versuchsresultaten widersprechen.[1]) Gleichzeitig wurde die Addition von Brom an Acetylendicarbonsäure von neuem untersucht, und indem die Bedingungen zum glatteren Vorgang ermittelt wurden, konnte nachgewiesen werden, daß es sich um die direkte Bildung eines Gemisches von Dibromfumar- und Dibrommaleïnsäure handelt, worin erstere Säure vorherrscht.[2])

Diese Reaktion ist nun auch von Lossen[3]) untersucht worden; unter anderen Versuchsbedingungen findet er, daß das Verhältnis von Dibromfumar- zu Dibrommaleïnsäure sogar größer ausfällt, als bei meinen Versuchen. Gleichzeitig bespricht Lossen meine Versuche und ist der Meinung, daß sie nicht einwandsfrei sind; sogar daß bei meinen Berechnungen bedeutende Rechnungsfehler begangen wurden.

Oben ist darauf hingewiesen worden, daß Wislicenus den Vorgang bei der Bildung von Dibromfumarsäure aus Acetylendicarbonsäure als eine indirekte Addition, d. h. als aus der Tribrombernsteinsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstehend, ansah; daher behauptete er, daß er „kein einfacher Additionsprozeß"[4]) sei. Indem ich die Unhaltbarkeit dieser Ansicht bewies, gab ich an, daß es sich entgegen der Ansicht von Wislicenus, um einen einfachen Additionsprozeß handelt.[5]) Wie wenig Lossen in den Geist meiner Arbeit eingedrungen ist, kann man daraus ersehen, daß er diesen Satz mit dem Kommentar zitiert, daß ich die Entstehung von Nebenprodukten beobachtet habe, und meint deshalb, daß „keinesfalls bei allen seinen Versuchen der Prozeß ein einfacher Additionsprozeß war".[6]) Unter meinen Versuchsbedingungen erzielte ich einen glatteren Vorgang bei der Ausführung der Addition im Sonnenlicht als im diffusen Licht. Lossen[6]) behauptet, daß meine Versuche „gerade die Unzweckmäßigkeit dieser Versuchsbedingungen" beweisen. Wie man

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 221—223.
[2]) Daselbst 213—221.
[3]) Ann. Chem. 348, 324.
[4]) Ann. Chem. 246, 69.
[5]) Dies. Journ. [2) 46, 221.
[6]) Ann. Chem. 348, 337.

angesichts der in meiner Mitteilung auf Seite 214 bis 219 beschriebenen Versuche und Versuchsresultate so etwas behaupten kann, ist mir einfach unverständlich.

Meine Versuche sind tabellarisch zusammengefaßt; nach Lossen sollen die Zahlen der Tabelle „wenig einwandfrei"[1]) sein. Bei meinen Versuchen wurden die bei der Addition erhaltenen Lösungen verdünnt, im Vacuum gelassen, „bis der kleine Überschuß von Brom entfernt war"[2]) und dann in einem kleinen aliquoten Teil der entstandene Bromwasserstoff bestimmt. Die Hauptmenge wurde im Vacuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet; angewandt wurde 1 g Acetylendicarbonsäure. Bei Versuch II betrug das Gewicht des Additionsproduktes 2,30 g, während nach meiner Angabe die theoretische Quantität, wenn es sich um glatte Bildung von Dibromfumarsäure handelt, 2,31 g sein soll. Lossen[3]) findet nun, daß ich einen Rechenfehler begangen habe; die berechnete Menge Brom ist 1,4 g; daher hätten sich 2,4 g des Additionsproduktes bilden sollen.[4]) Nun führt Lossen[5]) an, daß „die Differenz zwischen der gefundenen Menge 2,30 g und der berechneten 2,4 g = 0,1 g, entsprechend 4 %, also zehnmal so groß als nach Michaels irriger Berechnung". Solche Berechnungen finden sich aber nur in der Lossenschen Arbeit; mir erscheinen sie unzutreffend. Ich nahm stets 1,4 g zu meinen Versuchen, es war also Brom immer in genügender Menge angewandt; weiterhin war das Halogen „bis auf eine schwache Färbung nach 20 Minuten verschwunden"[6]), daher nur noch spurenweise vorhanden.[6]) Da nun Kohlendioxyd, Bromwasserstoff und andere Produkte neben den Dibromsäuren bei allen Versuchen entstehen, so ist es mir gänzlich unverständlich, wie man die Bildung von 2,4 g Additionsprodukt erwarten konnte und was Lossen mit der angeführten Berechnung bezwecken wollte.

„Schlimmer aber erscheint folgender Fehler: Bei Versuch II sind 0,213 g Bromwasserstoff gebildet, welche

---

[1]) Ann. Chem. **348**, 338.

[2]) Dies. Journ. [2] **46**, 216. [3]) Ann. Chem. **348**, 338.

[4]) Die berechnete Menge Brom ist 1,39 g; vielleicht handelt es sich nicht um einen Rechen-, sondern um einen Druckfehler.

[5]) Ann. Chem. **348**, 338.

[6]) Dies. Journ. [2] **46**, 218.

0,21 g Brom entsprechen und bei der Verarbeitung des Produktes doch abgedunstet sind. Demnach konnten nach Michael's Berechnung sich doch höchstens 1,31—0,21 g Brom an 1 g Acetylendicarbonsäure addiert haben unter Bildung von 2,1 g Additionsprodukt; er findet aber 2,3 g, also 9,5 % mehr als nach der Bromwasserstoffbestimmung überhaupt möglich ist".[1]) Zunächst ist hervorzuheben, daß ich nicht 1,31 g sondern 1,4 g angewandt habe, dann, daß ich bewiesen habe, daß sich Acetylendicarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur sogar mit 10 % Bromwasserstoff verbindet. Wenn nun ein Teil des Halogens zur Bildung von Bromwasserstoff, Kohlen- und Oxalsäure verwendet wurde, so mußte ein Teil der Acetylendicarbonsäure unverändert bleiben, welcher sich bei der Einengung der Lösung mit Bromwasserstoff verbinden sollte. Meinem Versuchsresultate haftet daher durchaus kein Fehler an.

Indem ich auf die bekannte Tatsache, daß Brom auf Wasser im Sonnenlicht unter Bildung von Bromwasserstoff einwirkt, hinwies, gab ich an, daß diese Reaktion „vielleicht durch die Anwesenheit der ungesättigten Säure befördert wird; aber ich zweifle kaum daran, daß, wenn man Brom und Wasser allein dem intensiven Sonnenlicht während der gleichen Zeit aussetzt, eine nicht unbedeutende Menge Bromwasserstoff gebildet wird."[2]) Wie nun Lossen[1]) auf Grund dieser Erörterung mir die Meinung unterschieben könnte, daß durch Einwirkung von Brom auf Wasser entstehender Sauerstoff auf vorhandene Acetylendicarbonsäure nicht oxydierend wirken würde', vermag ich nicht zu erklären. Bei einer unter Kohlendioxyd leicht zersetzlichen Verbindung wie Acetylendicarbonsäure ist es wohl möglich, daß neben Addition das Halogen zersetzend auf die Carboxylgruppe wirken könnte, wobei Bromwasserstoff und Kohlendioxyd entstehen würde. In betreff der oxydierenden Wirkung von Brom und Wasser ist bekannt, daß Oxal- und Kohlensäure entstehen. Das bedeutet aber keineswegs, daß sie die einzigen Produkte der Oxydation sind; einerseits können Oxydationsprodukte ohne Bildung von Kohlendioxyd entstehen, andererseits können Brom und Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff

---

[1]) Ann. Chem. **348**, 339.

[2]) Dies. Journ. [2] **46**, 220.

wie unterbromige Säure wirken. Im oben zitierten Satze habe ich mich einfach von jeder unnötigen Spekulation fern gehalten.[1])

Lossen und seine Mitarbeiter haben viele von den Versuchen, welche ich zur experimentellen Prüfung der van't Hoff-Wislicenusschen Konfigurationslehre vor Jahren angestellt habe, wiederholt. Obwohl zum Teil unter etwas verschiedenen Versuchsbedingungen arbeitend[2]), haben sie doch nur meine Schlüsse bestätigen können. Die wahre Bedeutung dieser Untersuchungen sind ihnen aber entgangen. Es sind nun 20 Jahre verflossen seit meinen ersten Untersuchungen über Alloïsomerie;[3]) ich benutze daher die Gelegenheit zu einem kurzen geschichtlichen Rückblick.

Schon in der ersten Veröffentlichung seiner bahnbrechenden Arbeit über die Lagerung der Atome im Raume zieht van't Hoff[4]) die durch doppelte Bindung der Kohlenstoffatome bedingten Isomerieverhältnisse in den Kreis seiner Betrachtungen. Maleïn- und Fumar-, Citra- und Mesacon-, Croton- und Isocrotonsäure, sowie die von Glaser aus Zimtsäuredibromid erhaltenen Bromzimtsäuren werden als sterische Isomere aufgefaßt. Selbst die Leichtigkeit der Ringbildung als Resultat der räumlichen Annäherung wurde erkannt; aus diesem Grunde wurde der Maleïnsäure „dasjenige der möglichen sterischen Symbole" zugeteilt, „in welchem die Carboxylgruppen in kleinster Entfernung voneinander angelagert erscheinen".[5]) Diese An-

---

[1]) Die weitere Bemerkung Lossens (S. 340) wobei eine Acetylendicarbonsäure, die sich mit Bromwasserstoff nicht verbinden solle, angenommen wird, ist oben schon erledigt. Auch geht aus der Beschreibung meiner Versuche hervor, daß die Kohlensäure nur aus der sichtbaren Menge geschätzt wurde. Hiermit sind sämtliche der „berechtigten Einwendungen" Lossens gegen meine Versuche und die „an diese geknüpften Erörterungen" erledigt.

[2]) Ich glaube hervorheben zu sollen, daß nur, wenn man die von mir beschriebenen Versuche unter den gleichen Bedingungen wie ich ausführte und dann abweichende Resultate erhielte, man berechtigt wäre, die Richtigkeit meiner Versuchsresultate anzuzweifeln. Insbesonders bei solchen Untersuchungen sind die Resultate in quantitativer Beziehung von den Versuchsbedingungen abhängig.

[3]) Ber. **19**, 1372—1386.

[4]) Holländische Monographie, vgl. Dix Années, S. 18.

[5]) Lagerung der Atome im Raume S. 21 (1887).

sichten fanden keinen Anklang, da keine Tatsachen bekannt waren, die man nicht auf strukturchemischem Weg erklären zu können glaubte. Der unzweideutige experimentelle Beweis, daß zwei Verbindungen gleicher Struktur existieren können, erfolgte erst im Jahre 1886.[1]) Kurz darauf[2]) wurde die vierte Bromzimtsäure aufgefunden und durch Bestimmung der Molekulargewichte von den entsprechenden Estern wurde bewiesen, daß die von Erlenmeyer[3]) durch Annahme von Polymerie vorgeschlagene Erklärung unhaltbar war. Weiter wurde nachgewiesen, daß die gleichen Isomerieverhältnisse in der Croton- wie in der Zimtsäurereihe vorkommen.[4])

Es lag also die Grundlage einer sicheren, auf dem Experiment basierten Entwicklung in diesem Gebiete vor, als die so viel Aufsehen erregende Schrift von J. Wislicenus[5]) erschien. Obwohl die Mehrzahl der Annahmen, worauf Wislicenus sein System gründete, nicht neu waren,[6]) lag hier doch zum ersten Male der Versuch vor, die allereinfachsten Deduktionen der van't Hoffschen Hypothese konsequent und systematisch auf eine große Anzahl von Tatsachen anzuwenden. Die einleuchtende Behandlungsweise, verbunden mit der scheinbaren Harmonie zwischen Theorie und Tatsachen, verschafften den Wislicenusschen Ansichten eine sofortige und fast allgemeine Aufnahme; nach van't Hoff[7]) wurde „die Frage gleich bei Beginn erledigt".

---

[1]) Michael, Ber. 19, 1372—1386. Vgl. hierzu: dies. Journ. [2] 46, 413.

[2]) Michael u. Browne, Ber. 20, 550.

[3]) Ber. 19, 1936.

[4]) Michael, Ber. 19, 1385; Michael u. Browne, dies. Journ. [2] 35, 257; 36, 174.

[5]) Über die räumliche Anordnung usw. (1887).

[6]) Den Wislicenusschen Vorstellungen eigentümlich war eigentlich nur die Annahme, daß bei zwei einfach gebundenen Kohlenstoffradikalen „die mit den größten Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern" (das. 15). Diese Annahme wurde schon in meiner ersten Kritik (dies. Journ. [2] 38, 6) gründlich zurückgewiesen; daß eine solche Möglichkeit noch in neueren Lehrbüchern figuriert, erscheint kaum verständlich.

[7]) Die Lagerung der Atome im Raume, II. Aufl., S. 77 (1894).

Die Wislicenusschen Betrachtungen harmonierten aber durchaus nicht mit den von mir erhaltenen Versuchsresultaten in der Zimtsäurereihe. Ich hatte geschlossen, daß die zwei neuen, durch Addition von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure gebildeten Bromzimtsäuren das Halogen in der $\beta$-Stellung enthalten und daß die früher aus Zimtsäuredibromid gewonnenen Isomeren beide $\alpha$-Derivate darstellen. Diese Gruppierung stand in so inniger Beziehung mit dem positiv-negativen Additionsgesetz[1]), und ließ das Verhältnis zwischen Konstitution und Eigenschaften so klar und unzweideutig hervortreten, daß ihre Richtigkeit nicht in Zweifel gezogen werden konnte. Trotzdem zögerte Wislicenus nicht und zwar lediglich auf Grund seiner Spekulationen, über alle im Wege stehenden Hindernisse hinwegzusehen; er folgerte aus seiner Konfigurationslehre, daß in beiden Fällen es sich um Gemische von $\alpha$- und $\beta$-Derivaten handelte. Bei der Klassifizierung der Halogencrotonsäuren schloß sich Wislicenus[2]) der von mir[3]) vorher gegebenen Einreihung an; nach seinen Annahmen müßte daher die von mir bewiesene Zusammenhörigkeit der Isomerieverhältnisse in der Croton- und Zimtsäurereihe fallen. Schon einige Jahre mit der Untersuchung von Isomerieverhältnissen bei den ungesättigten Säuren beschäftigt, hatte auch ich[4]) vor dem Erscheinen der Wislicenusschen Broschüre die experimentellen Ergebnisse der van't Hoffschen Lehre zu ordnen versucht; es wollte mir aber dies durchaus nicht gelingen und die Wislicenusschen Betrachtungen bestärkten mich in der Überzeugung, daß es überhaupt nicht ausführbar ist. Da ich nicht experimentelle Ergebnisse und auf Versuchsresultate gegründete Schlüsse

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 528.

[2]) Über die rämliche Lagerung, S. 41 (1887); Ber. 20, 1008 (1887).

[3]) Ber. 19, 1385 (1886); Centralbl. 57, im Okt. 1886; dies. Journ. [2] 35, 256; 36, 174 (1887). Die jetzt angenommene richtige Klassifizierung der Isomerieverhältnisse in der Crotonsäurereihe rührt nicht von Wislicenus her, wie fast immer angegeben wird, sondern wurde auf meine Untersuchungen begründet und von mir festgestellt. Wislicenus hat dies allerdings nicht anerkennen wollen, aber die Entwickelung der jetzigen Auffassung ist so unzweideutig, daß ihre Verkennung schwer verständlich ist. (Vgl. dies. Journ. [2] 46, 411).

[4]) Vgl. dies. Journ. [2] 46, 414.

einer Hypothese aufgeopfert sehen wollte, schrieb ich [1]) die erste Kritik der Wislicenusschen Ansichten; darauf folgten die Antwort Wislicenus [2]) und meine hierzu bezüglichen Bemerkungen.[3]) Ich meine auch heute, daß die Unhaltbarkeit der Wislicenusschen Konfigurationslehre,[4]) sowie die Unanwendbarkeit der van't Hoffschen Hypothese auf die Verhältnisse zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen aus einem vorurteilsfreien Studium der damaligen Literatur mit aller Klarheit hervortritt. Wislicenus erkannte jetzt die großen Schwierigkeiten, welche der Anwendung seiner Hypothese im Wege standen und suchte sie durch neue Untersuchungen, wobei sehr gezwungene Hilfshypothesen angenommen wurden, zu beseitigen. Das Vertrauen zu den Betrachtungen Wislicenus' konnte offenbar auf dem Weg der Kritik nicht gestört werden; es wurde daher beschlossen, die betreffenden Untersuchungen und Hilfshypothesen, sowie die Annahmen, welche ohne Begründung zu Konfigurationsbestimmungen angewandt wurden, einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Die vermeintlich zur Rettung dienenden Annahmen Wislicenus' wurden auf experimentell unrichtige Versuchsresultate zurückgeführt.[5]) Am merkwürdigsten erging es aber jenen fundamentalen Annahmen der van't Hoff-Wislicenusschen Konfigurationslehre, welche zur Feststellung aller Konfigurationen mit Ausnahme von denen der zweibasischen ungesättigten Säuren ohne Bedenken angewandt wurden; denn es zeigte sich, daß die aus der Fähigkeit zur Anhydridbildung abgeleiteten Konfigurationen der zweibasischen, ungesättigten Halogensäuren, denen gerade entgegengesetzt sind,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 6 (1888).

[2]) Ann. Chem. 248, 342 (1888).

[3]) Dies. Journ. [2] 40, 29 (1889).

[4]) Es konnte von Wislicenus das Zugeständnis erzwungen werden, daß die auf Grund seiner Hypothese entwickelten Isomerieverhältnisse bei den Zimtsäurederivaten unrichtig waren; auch trat er nun der von mir vertretenen Ansicht über den Zusammenhang der Verhältnisse in der Croton- und Zimtsäurereihe bei. (Ann. Chem. 248, 354; vergl. hierzu Michael, dies. Journ. 46, 414.)

[5]) Dies. Journ. [2] 46, 209 (1892).

die sich aus den Halogenwasserstoff-, Dihalogen- und Kohlendioxydabspaltungen ergeben.[1])

„Nach dieser Erkenntnis wird es nicht befremden, daß die Klassifikation der ungesättigten Verbindungen nach stereochemischen Prinzipien nicht richtig ist; in der Tat ist gerade die van't Hoffsche Hypothese die Ursache gewesen, daß die einfachen Gesetze, die zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der alloïsomerischen, ungesättigten Verbindungen obwalten, verkannt wurden. Hätte man, ohne Zuflucht zu irgend einer neuen theoretischen Vorstellung zu nehmen, nur die seit langem richtig erkannten Verhältnisse der zweibasischen Säuren einfach auf die Verhältnisse aller stereochemischen ungesättigten Verbindungen angewandt, so wäre man längst zu der richtigen Einteilung derselben gelangt“.[2]) Indem ich darauf hinwies, daß die „Transanlagerung“ und „Transabspaltung“ im schroffsten Gegensatz zu der van't Hoffschen Lehre[3]) steht, zog ich den Schluß, daß mit Annahme der Anhydridbildung als Folge der benachbarten Stellung der Carboxylgruppen und „wenn man überhaupt noch Konfigurationen für ungesättigte Verbindungen anwenden will“, „die Konfigurationen der Fumar- und Maleïnderivate, die jetzt angenommenen bleiben; dagegen sind die Wislicenusschen Konfigurationen für Crotonderivate gerade umzukehren; es sind diejenigen, die man jetzt den Isocrotonderivaten zuschreibt. Die Konfigurationen aller anderen ungesättigten Verbindungen, mit Ausnahme der zweibasischen Säuren, sind entsprechend denen der Crotonderivate abzuändern“.[3])

Schon im Jahre 1895 lagen die Trümmer der Wislicenusschen Konfigurationslehre vor; meine Schlüsse waren entweder auf unrichtige Versuchsresultate gegründet, oder diese unhaltbaren Spekulationen waren aus der Wissenschaft zu bannen. Man hätte wohl meinen sollen, daß die Anhänger jener Hypothese meine so leicht kontrolierbaren Versuche auf ihre Richtigkeit prüfen würden; dies geschah aber nicht. Herr

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 289 (1895). Vgl. hierzu: Ber. 34, 3644 (Fußnotiz 4).

[2]) Daselbst 52, 290. Vgl. hierzu: Ber. 34, 3644 (Fußnotiz 4).

[3]) S. 363.

Lossen ist im Unrecht mit der am Anfang dieser Mitteilung zitierten Vermutung über den Grund der geringen Beachtung meiner Untersuchungen in weiteren Kreisen; man zog es vor, einer reizvollen Hypothese zu Liebe, über die Wahrheit einfach hinwegzusehen und spekulierte ruhig weiter. Jahrelang ist es Mode geblieben, Untersuchungen aller Art mit sinnlosen Konfigurationen zu illustrieren; sogar heute wird die so gründlich vernichtete Wislicenussche Konfigurationslehre in vielen Lehrbüchern der organischen Chemie als Wissenschaft vorgetragen.[1])

Jetzt scheint es fast, als ob, beinahe zwanzig Jahre nach dem Erscheinen der Broschüre „Dix Années dans l'Histoire d'une Theorie", und fast 30 Jahre nach Veröffentlichung der Schrift „Die Lagerung der Atome im Raume", man endlich an der Schwelle der Erkenntnis steht, daß dieses, eines der schwierigsten Probleme der Wissenschaft, nicht auf dem Wege der Spekulation zu erfassen ist. Wir befinden uns mit der van't Hoff-Le Belschen Hypothese einem Paradoxon gegenüber! Wie ist es möglich, daß diese Lehre, die in den Beziehungen zwischen chemischer Struktur und optischer Isomerie und Eigenschaften zu solchen großartigen und sicheren Erfolgen geführt hat, auf die Beziehungen zwischen ungesättigten und gesättigten Verbindungen angewandt, zu den widersprechendsten Resultaten führt? Die Erklärung liegt darin, daß man zwei durchaus auseinandergehende Erscheinungen auf die gleiche Ursache zurückführen wollte. Nur in einem engen Sinne ist die Kohlenstoffasymmetrie als eine chemische Frage anzusehen; es handelt sich um die Konsequenzen der chemisch-mechanischen Wirkung oder Tension von vier Kräften ungleicher Ordnung auf irgend ein Atom. Deshalb ist es möglich gewesen, die Folgen solcher mechanischen Wirkungen durch ein einheitliches Gesetz darzustellen, sowie auch die Beziehungen geometrisch anschaulich zu machen. Damit durchaus unvergleichbar sind die Beziehungen, die beim Übergang von ungesättigten zu gesättigten

[1]) Das bekannte Lehrbuch von Anschütz-Richter zeichnet sich in dieser Beziehung durch konservativen Sinn aus. In der letzten Zeit bildet sich allmählich ein gesunderes Urteil über die Konfigurationslehre aus; dazu hat namentlich das vortrefflich ausgearbeitete stereochemische Lehrbuch von Werner beigetragen.

Verbindungen, sowie in der umgekehrten Richtung zur Geltung kommen. Hier handelt es sich um einen wahren chemischen Vorgang, dessen stereochemischer Verlauf, wie auf dem Weg des Experiments bewiesen wurde, von „den in Tätigkeit tretenden chemischen Kräften abhängt, und daher nicht nur eine Funktion der im Moleküle vorhandenen Atome, sondern auch des angreifenden Reagens ist".[1]) In der Erkenntnis, daß sich die bei den Additions- und Abspaltungsprozessen abspielenden Verhältnisse einem allgemeinen Gesetz unterordnen und aus den bei der Anwendung dieses Gesetzes erhaltenen Versuchsresultaten[2]) liegt ein unumstößlicher Beweis von der Unhaltbarkeit des zweiten van't Hoffschen Hauptsatzes.[3]) Dieser kann als Fundament einer Konfigurationslehre nur zu irrigen Spekulationen führen.[4]) Es existiert aber ein noch tiefergehender Grund gegen die Anwendung einer mechanischen Vorstellung zur Er-

---

[1]) Ber. 34, 3648 (1901).

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 290; Ber. 34, 4215.

[3]) Daß bei mehrfacher C-Bindung die Drehung der Einzelnsysteme aufgehoben wird.

[4]) In der zweiten deutschen Auflage der „Lagerung der Atome im Raume (S. 77—81) bespricht van't Hoff die zahlreichen, von mir (dies. Journ. [2] 46, 400—411) zusammengestellten, mit seiner Hypothese in Konflikt stehenden Versuchsresultate. Van't Hoff will den Widerspruch zwischen Tatsache und Theorie entweder auf eine sekundäre Umwandlung des zunächst gebildeten Produktes oder auf den „status nascens" zurückführen; indessen habe ich (dies. Journ. [2] 52, 372) schon darauf hingewiesen, daß eine solche Erklärung der sogenannten abnormen Resultate nicht haltbar ist. An gleicher Stelle weist van't Hoff auf die von E. Fischer bei der Anwendung der Theorie in der Zuckergruppe erzielten Resultate hin und meint, daß Konfigurationsbestimmungen mit Ausschluß von Halogenen regelrecht durchgeführt werden können. Fischer ging von der nicht sicher begründeten Konfiguration einer Substanz aus, und in diesem Körper wurde die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome entweder vermehrt oder vermindert; stets handelt es sich aber um Änderungen an einem einzelnen Kohlenstoffatom. Die glänzenden Resultate Fischers sind daher nur Bestätigung von der Richtigkeit der asymmetrischen Kohlenstofftheorie in einer komplizierten Gruppe von Verbindungen; es handelt sich dabei nur um chemisch-mechanische Folgen. Bei diesen Untersuchungen kommt die Frage des zweiten van't Hoffschen Hauptsatzes gar nicht ins Spiel; die Resultate sind daher durchaus nicht mit den oben erwähnten vergleichbar und geben keine Bestätigung der Wislicenusschen Konfigurationslehre.

klärung solcher chemischer Vorgänge, nämlich der, daß der stereo- wie der strukturchemische Verlauf derselben von der Entropie abhängig ist; eine richtige theoretische Entwicklung ist daher nur durch Zurückgehen auf das chemische Fundamentalgesetz, das Entropieprinzip, möglich.

Gerade bei den Versuchen, chemische Vorgänge durch mechanische Vorstellungen zu erklären, liegt die schwächste und bedauerlichste Entwicklung der modernen chemischen Theorie. Auf einer alten Vermutung fußend, mag es doch die mechanische Konzeption der Valenzerscheinung gewesen sein, die solchen Ansichten Eintritt in die Chemie verschafft hat. Bei der Valenzfrage hat man übersehen, daß die Erscheinung nicht durch eine direkt vom Atom ausgehende Kraft verursacht wird,[1]) sondern daß sie nur ein roher Ausdruck der Resultante aller am Atom mittelbar wie unmittelbar wirkenden Kräfte darstellt; sie ist selbst nicht ein Symbol für die gesamte chemische Energie, die in dem atomistischen System zur Wirkung kommt, sondern nur für den gebundenen und nicht für den freien Anteil.[2])

In noch größerem Maße als die mechanische Vorstellung der Valenz wirkte der scheinbare Erfolg von der van't Hoffschen Hypothese bei der Erklärung chemischer Vorgänge auf mechanische Weise zur Beförderung solcher Ideen. Durch dieselbe erhielt die Valenz nicht nur eine sinnliche Fassung, sondern die einfache und sogenannte mehrfache Kohlenstoffbindung bekam eine mechanische Fassung. Seitdem ist die chemische Theorie mit einer wahren Flut von Versuchen überschwemmt, die chemischen Vorgänge auf mechanische Weise zu erklären. Viele von diesen Spekulationen entspringen dem Bedürfnis, die jetzigen Vorstellungen von der Valenz zu erweitern, da sie keine Erklärung für zahlreiche Tatsachen abgeben. Man sucht sich dieser Verlegenheit zu entziehen, indem man die geheimnisvolle und unhaltbare mechanische Konzeption der Valenz mit mysteriösen Zulagen ergänzt.[3]) Mit diesen

---

[1]) Vgl. Lossen, Ann. Chem. **204**, 265. Namentlich von S. 294 an.

[2]) Vgl. dies. Journ. [2] **68**, 487 (1903).

[3]) Zu den mislungensten dieser Spekulationen gehört die Thielesche Partialvalenzhypothese. Durch die Kritik (Michael, dies. Journ. [2] **60**, 467; **68**, 403; Erlenmeyer, jun. Ann. Chem. **316**, 43; dies.

Annahmen begeht man den gleichen Fehler, wie bei der mechanischen Auffassung der Valenz; man berücksichtigt nicht, daß die chemische Energie in zweifacher Form, als gebunden und als frei, auftritt, dann daß selbst in den atomreichsten Molekülen kein Atom durch ein anderes von verschiedener stofflicher Natur ersetzt werden kann, ohne daß das gegenseitige Verhältnis der gebundenen und freien Energie bei den übrigbleibenden Atomen eine mehr oder weniger große Änderung erleidet. Die Valenz soll man als eine annähernd richtige, klassifikatorisch unentbehrliche Regel ansehen, aber nicht als ein chemisches Heiligtum. Man darf aber hoffen, daß die Zeit nicht fern ist, wo die schwere Last solcher groben Vorstellungen von den Äußerungen der chemischen Energie, die von denen Lemerys doch nicht gar so sehr abweichen, von der Wissenschaft abgestoßen werden wird.

Tufts College, Mass. U. S. A. im November 1906.

---

Journ. [2] 65, 346) ist gezeigt worden, daß die Thieleschen Betrachtungen aus unter einander widerstreitenden und unhaltbaren Annahmen bestehen, während experimentell die Unrichtigkeit derselben mehrfach bewiesen worden ist (vgl. z. B. Michael und Leighton, dies. Journ. [2] 68, 561; Hinrichsen, Ann. Chem. 336, 168, 323; Vorländer, daselbst 345, 206). Da es weder in der Fettreihe, noch in der aromatischen Reihe Tatsachen gibt, die ohne diese unhaltbare Hypothese besser erklärt werden können (vgl. dies. Journ. [2] 68, 510—520), so ist die zunehmende Verbreitung derselben eine schwer zu verstehende Erscheinung.

# Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

## Über die Einwirkung von Mono- und Dichloressigsäure auf primäre Hydrazine.

### Beiträge zur Kenntnis der Hinderung chemischer Reaktionen;

von

**M. Busch** und **Eduard Meussdörffer.**

Im Anschluß an die Untersuchung der beiden Phenylhydrazinoessigsäuren[1]) haben wir die Einwirkung von Monochloressigsäure auf Arylhydrazine weiter verfolgt. Wir wurden dabei von der Absicht geleitet, festzustellen, ob diese Reaktion unter den beim Phenylhydrazin gewählten Bedingungen stets zu den asym. Hydrazinoessigsäuren $R.N(.NH_2).CH_2.COOH$ führe oder gegebenen Falles die Momente festzulegen, welche die Bildung von symmetrischer Säure $R.NH.NH.CH_2.COOH$, d. h. den Eingriff der Chloressigsäure am $\beta$-Stickstoff des Hydrazins bedingen.

Bei unseren diesbezüglichen Versuchen stießen wir bald auf Schwierigkeiten, insofern sich zeigte, daß unter Umständen bereits ein Orthosubstituent im Kern des Phenylhydrazins die Reaktion derart zu erschweren vermag, daß die erwartete Hydrazinoessigsäure überhaupt nicht zu fassen ist. Es wird also nicht etwa, wie man vermuten könnte, in solchen Fällen die Reaktion vom $\alpha$- zum $\beta$-Stickstoff hingedrängt, sondern sie bleibt mehr oder minder vollkommen aus. Diese Erscheinung der Hinderung einer chemischen Reaktion ist hier um so eklatanter, als sie bereits durch eine orthoständige Methylgruppe hervorgerufen wird: Beim Behandeln von o-Tolylhydrazin mit Chloressigsäure blieb das Hydrazin voll-

[1]) Ber. 36, 3877.

kommen oder zum weitaus größten Teil intakt; so konnte die o-Tolylhydrazinoessigsäure nur in einem Falle in ganz geringer Menge isoliert werden. Die gleiche Erfahrung machten wir beim o-Anisyl-, o-Chlor- und $\alpha$-Naphtylhydrazin. Obwohl eine andere plausible Deutung, als auf sterischer Grundlage für dieses anormale Verhalten des genannten Hydrazins sich vorerst kaum geben läßt, so steht mit einer derartigen Auffassung doch in Widerspruch, daß einerseits $\beta$-Naphtylhydrazin sich wie die orthosubstituierten Derivate verhält, d. h. keine Hydrazinoessigsäure liefert, während andererseits asym. m-Xylylhydrazin trotz orthoständigen Methyls mit Chloressigsäure zu reagieren vermag, allerdings gegenüber Phenylhydrazin mit dem Unterschied, daß hier beide Isomere, die sym. und die asym. m-Xylylhydrazinoessigsäure neben einander entstehen, in diesem Falle also tatsächlich eine teilweise Verschiebung der Reaktion vom $\alpha$- zum $\beta$-Stickstoff zu konstatieren ist. Jedenfalls sind diese Verhältnisse nicht so einfach zu deuten, wie es nach den ersten Versuchsergebnissen scheinen wollte, und erfordern noch ein eingehenderes Studium.[1])

Mit Dichloressigsäure treten primäre Hydrazine zu Hydrazonen der Glyoxylsäure zusammen:

$$RNH.NH_2 + Cl_2CH.COOH = RNH.N:CH.COOH + 2HCl,$$

so daß man derartige Verbindungen auf diesem Wege bequem gewinnen kann. Wenn dieser Prozeß bei allen untersuchten kernsubstituierten Phenylhydrazinen sich durchführen ließ, so kann dies insofern nicht verwundern, als hier der Eingriff in die Hydrazinmolekel am $\beta$-Stickstoff, also an einem vom substituierten Benzolkern entfernteren Orte erfolgt. Dieser Befund steht also ganz im Einklang mit der bekannten V. Meyerschen Untersuchung über die Esterifizierung von orthosubstituierten Phenylessigsäuren. Allerdings ließ sich beim o-Brom- und mehr noch beim o-Jodphenylhydrazin eine Hemmung der Reaktion nicht verkennen, die sowohl in

[1]) Über den Einfluß von Orthosubstituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe habe ich vor einiger Zeit vergleichende Untersuchungen ausführen lassen, die demnächst veröffentlicht werden sollen; vergl. auch die kürzlich erschienene Arbeit von K. Fries, Ann. Chem. 346, 128.

bezug auf den zeitlichen wie quantitativen Verlauf zum Ausdruck kam.

Weiterhin konnten wir auf unserem Gebiet die sehr interessante Beobachtung machen, daß in orthosubstituierten Glyoxylsäurehydrazonen

$$\underset{R}{C_6H_4}NH.N:CH.COOH$$

der Substituent mit seinem Einfluß trotz der größeren Entfernung scheinbar doch noch die Sphäre des $\beta$-Stickstoffs zu erreichen vermag. Wie aus der Abhandlung von Busch und Wolbring[1]) hervorgeht, läßt sich das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure mittels salpetriger Säure in Phenylazoformaldoxim überführen:

$$C_6H_5.NH.N:CH-COOH + HNO_2 = C_6H_5N:N.CH:NOH + CO_2 + H_2O.$$

Diese Reaktion verläuft nun ebenfalls vollkommen glatt beim o- und p-Chlorphenyl-, beim o-Anisyl- wie beim p-Nitrophenylhydrazon der Glyoxylsäure, sie versagt dagegen beim o-Brom-, o-Jod- und o-Nitrophenylhydrazon.

Der bemerkenswerte Unterschied in dem Verhalten des o-Chlorphenylhydrazons gegenüber dem o-Brom- und o-Jodderivat läßt sich hier wohl nur mit den Volumverhältnissen der Halogenatome in Zusammenhang bringen. Übrigens befinden sich unsere Beobachtungen in vollkommener Übereinstimmung mit der eben zitierten Untersuchung von Busch und Wolbring, der zufolge bei der Einwirkung von o-Brom-, o-Jod- und o-Nitrophenyldiazoniumacetat auf Malonsäure der Eingriff des zweiten Diazoniumrestes an dem Methylenkohlenstoff der Dicarbonsäure, wenn auch nicht ganz verhindert, so doch mehr oder weniger gehemmt erscheint.

Die auffallende Fernwirkung gewisser Orthosubstituenten könnte in unserem Falle eine Erklärung in der Annahme finden, daß die salpetrige Säure überhaupt nur am $\alpha$-Stickstoff des Hydrazons anzugreifen vermag, als erstes Reaktions-

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 366.

produkt also ein Nitrosamin entsteht, das sich sofort in das Oxim umlagert[1]):

$$C_6H_5.N.N:CH—COOH \longrightarrow C_6H_5.N:N.CH.NOH + CO_2.$$
$$\quad\quad\;\; NO$$

Auf diese Weise erscheint die erste Phase der Reaktion wieder in nähere Beziehung zu fraglichen Orthosubstituenten gebracht. Jedenfalls verdienen diese neuen Fälle von Fernwirkung einige Beachtung bei dem weiteren Studium dieses Teils der Stereochemie.

---

## Experimentelles.

### Phenylhydrazin und Monochloressigsäure.

Die eingangs zitierte Untersuchung über die beiden Phenylhydrazinoessigsäuren hatte ergeben, daß Monochloressigsäure und Phenylhydrazin bei Gegenwart der doppelten molekularen Menge Pottasche zur asym. Phenylhydrazinoessigsäure zusammentreten, während aus Chloressigester und Phenylhydrazin beide Phenylhydrazinoessigsäuren bezw. deren Ester nebeneinander entstehen. Diese Beobachtungen seien zunächst dahin ergänzt, daß unter bestimmten Bedingungen auch aus Chloressigsäure beide Hydrazinosäuren gleichzeitig erhalten werden, wenn man nämlich die Säure in Form ihres Alkalisalzes bei Gegenwart von 2 Mol. Phenylhydrazin in Reaktion bringt. Unter diesen Umständen verhält sich also die Chloressigsäure genau wie ihr Ester.

4,3 g Monochloressigsäuse, in wenig Wasser gelöst, wurden mit 3,3 g Pottasche neutralisiert und 10 g Phenylhydrazin (2 Mol.) mit ca. 20 ccm Alkohol hinzugegeben. Nach ungefähr $1^1/_2$ stündigem Kochen unter Rückfluß war die Reaktion beendet. Das ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und der Alkohol zum größten Teil verjagt. Zur Entfernung unveränderten Hydrazins extrahierten wir die Flüssigkeit nach Zugabe von wenig überschüssiger Natronlauge mit Äther und säuerten die wäßrige Lösung alsdann mit Essigsäure an.

---

[1]) Nachschrift: Diese Auffassung hat sich mittlerweile auch experimentell stützen lassen.

Nach längerem Stehen in der Kälte fiel das Gemenge der beiden Hydrazinoessigsäuren als gelblich weißer Niederschlag aus. Die Isomeren wurden nach der früher[1]) angegebenen Methode mittels Oxalsäure getrennt, wobei sich zeigte, daß die beiden Säuren unter den gewählten Bedingungen zu etwa gleichen Teilen entstanden waren.

### Orthotolylhydrazin und Monochloressigsäure.

7 g Chloressigsäure wurden in wäßriger Lösung (ca. 25 ccm Wasser) mit 11,3 g Potasche versetzt, 10 g o-Tolylhydrazin hinzugefügt und auf dem Wasserbad erwärmt. Während bei Anwendung von Phenylhydrazin die Flüssigkeit unter lebhafter Kohlensäureentwicklung bald klar wird, war hier eine Reaktion kaum zu bemerken, das ölige Hydrazin blieb zum größten Teil unverändert in der Flüssigkeit suspendiert. Nach etwa zweistündigem Erwärmen wurde das Hydrazin mit Äther aufgenommen und die wäßrige Lösung mit Essigsäure angesäuert; eine Ausscheidung erfolgte nicht; über Nacht im Eisschrank fiel in geringer Menge ein weißes Produkt aus, das sich jedoch als das Acetat des o-Tolylhydrazins erwies und mit m-Nitrobenzaldehyd das in schönen, roten Nadeln kristallisierende m-Nitrobenzyliden-o-tolylhydrazon vom Schmelzpunkt 170° lieferte.

Bei den unter verschiedenen Bedingungen angestellten weiteren Versuchen wurde in einem einzigen Falle in ganz geringer Quantität ein Körper gewonnen, in dem seinem ganzen Verhalten nach die erwartete o-Tolylhydrazinoessigsäure vorzuliegen schien; er bildete gelblichweiße Kristalle, die bei 140° unter Zersetzung schmolzen, und lieferte bei der Stickstoffbestimmung — nur für eine solche reichte die vorhandene Menge hin — die entsprechenden Zahlen:

0,1128 g Substanz gaben 15,9 ccm N bei 19° und 731 mm Druck.

| | Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 15,55 | 15,57 %. |

Ein gelegentlicher Versuch zeigte, daß o-Tolylhydrazin auch mit Monochloressigester nicht oder jedenfalls nur schwer in Reaktion tritt. Wir brachten den Ester mit der

[1]) Ber. 36, 3880.

doppelten molekularen Menge Hydrazin in Alkohol zusammen und kochten längere Zeit, erhielten aber den weitaus größten Teil des Hydrazins unverändert zurück. —

Die unter ähnlichen Bedingungen wie beim o-Tolylhydrazin angestellten Versuche, Monochloressigsäure mit o-Chlor-, o-Anisyl-, α- und β-Naphtylhydrazin in Reaktion zu bringen, führten zu dem gleichen Resultat, d. h. in keinem Falle konnten wir der betreffenden Hydrazinoessigsäure habhaft werden. Wie bereits oben erwähnt, hatten wir dagegen einen bessern Erfolg bei einem weiteren Orthoderivat, dem asym. m-Xylylhydrazin

$$H_3C\langle\quad\rangle NH-NH_2,\quad (CH_3)$$

obwohl die Ausbeute auch hier eine mangelhafte blieb.

### m-Xylylhydrazin und Monochloressigsäure.

Chloressigsäure (6,9 g) wurde mit Pottasche (10,1 g) in Wasser (25 ccm) und frisch bereitetem Xylylhydrazin (10 g) auf siedendem Wasserbad erwärmt, wobei die Reaktion sich durch Lösen des Hydrazins und bald lebhaft werdende Kohlensäureentwicklung kund tat. Nachdem der Prozeß nach zirka einer Stunde beendet schien, wurde die Lösung durch Essigsäure angesäuert. Aus der eisgekühlten Flüssigkeit begann nach einiger Zeit ein schwach gelbliches Produkt kristallinisch auszufallen; umkristallisiert aus Alkohol, stellte dasselbe farblose, glänzende Blättchen dar, die unscharf gegen 155° unter lebhaftem Aufschäumen schmolzen und leicht von Alkohol und Eisessig, schwer von Äther, Benzol und Chloroform aufgenommen wurden.

0,165 g Substanz gaben 21,7 ccm N bei 21° und 734 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 14,43 | 14,45 %. |

Der Stickstoffgehalt entspricht also dem einer Xylylhydrazinoessigsäure. Da das Verhalten der Substanz beim Schmelzen jedoch darauf hindeutete, daß das vorliegende Produkt nicht einheitlicher Natur, d. h. vermutlich ein Gemenge

von sym. und asym. Säure war, so haben wir es dem bei den isom. Phenylhydrazinoessigsäuren angegebenen Trennungsverfahren unterworfen.

2 g der Substanz wurden mit einer Lösung von 1 g Oxalsäure in 15 ccm Wasser bei 40° digeriert, wobei der scheinbar größere Teil ungelöst blieb.

a) Der Rückstand kristallisierte aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 162°—163° schmolzen. Der Versuch, eine Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd zu erzielen, ergab ein negatives Resultat.

b) Aus dem oxalsauren Filtrat fielen auf Zusatz einer konzentrierten Lösung von Natriumacetat lebhaft glänzende Blättchen aus, die wiederum unscharf und zwar gegen 156° schmolzen, ein Zeichen, daß die beabsichtigte Trennung der Isomeren noch nicht vollständig erreicht war. Durch nochmaliges Lösen in wäßriger Oxalsäure und Fällen mittels Natriumacetat stieg der Schmelzpunkt schließlich auf 178°. In dem so gereinigtem Produkt liegt nun zweifellos die

asym. Xylylhydrazinoessigsäure,

$$C_8H_9.N.NH_2 \atop \quad CH_2.COOH,$$

vor, sie wird durch Fehlingsche Lösung unter Stickstoffentwicklung oxydiert und vereinigt sich mit m-Nitrobenzaldehyd zur

m-Nitrobenzal-xylylhydrazinoessigsäure,

$$C_8H_9.N.N:CH.C_6H_4.NO_2 \atop \quad | \atop \quad CH_2.COOH.$$

Die Säure wurde, in wenig Alkohol suspendiert, mit der äquimolekularen Menge m-Nitrobenzaldehyd zusammengebracht; beim Erwärmen löste sich die Säure unter Gelbfärbung der Flüssigkeit auf, ein Zeichen, daß Kondensation eingetreten. Da beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser das Hydrazon ölig ausfiel, fügten wir Wasser bis zur Trübung hinzu und alsdann Äther bis zur Klärung; nunmehr schieden sich zu

Büscheln vereinigte, zitronengelbe Nädelchen ab, die nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 151° besaßen und von den gewöhnlichen Solventien leicht aufgenommen wurden.

0,2273 g Substanz gaben 25,6 ccm N bei 16° und 736 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{17}H_{17}O_4N_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 12,84 | 12,71 %. |

Weiterhin seien noch einige Versuche mit kernsubstituierten Phenylhydrazinen beschrieben, aus denen hervorgeht, daß weder Methyl, noch Methoxyl, noch Halogen bei Meta- oder Parastellung zum Hydrazinrest die Reaktion mit Chloressigsäure zu beeinflussen vermögen. Da diese Versuche unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen wie die oben mitgeteilten angestellt wurden, so können wir uns im wesentlichen auf die Wiedergabe der Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen beschränken.

### Paratolylhydrazin und Chloressigsäure.

9 g Chloressigsäure wurden mit 13 g Pottasche in 20 ccm Wasser und 10 g Tolylhydrazin auf dem Wasserbad erwärmt wobei die Reaktion sich bald unter lebhafter Kohlensäureentwicklung vollzieht. Säuert man nach Vollendung der Reaktion mit Essigsäure an, so beginnt die asym. Tolylhydrazinoessigsäure, $C_7H_7.N(.NH_2).CH_2COOH$, sich allmählich abzuscheiden. Die Ausbeute ist verhältnismäßig gut und entspricht etwa der beim Phenylhydrazin zu erhaltenden. Eine Prüfung der Rohsäure auf die Anwesenheit der sym. Verbindung verlief negativ; die Säure löste sich in wäßriger Oxalsäure bei schwachem Erwärmen vollkommen.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (60 prozent. und dann 80 prozent.) erhielten wir weiße Nadeln, die bei 158° schmolzen, sich schwer in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig lösten, auch von siedendem Wasser ziemlich erheblich aufgenommen wurden.

0,1805 g Substanz gaben 25,2 ccm N bei 17° und 735 mm Druck.

| | Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 15,55 | 15,66 %. |

### Benzal-paratolylhydrazinoessigsäure,

$$C_7H_7.N.N:CH.C_6H_5$$
$$CH_2.COOH$$

Das Hydrazon kristallisiert aus Alkohol in schwach gelben Nadeln mit einem Stich ins Grünliche. Schmelzp. 166°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, weniger in Benzol.

0,1973 g Substanz gaben 18,8 ccm N bei 17° und 736 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 10,44 | 10,41 %. |

### m-Nitrobenzal-paratolylhydrazinoessigsäure,

$$C_7H_7.N.N:CH.C_6H_4.NO_2$$
$$CH_2.COOH$$

Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 191°. Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger leicht in Äther, schwer in Benzol.

0,1415 g Substanz gaben 17,1 ccm N bei 17° und 733 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 13,41 | 13,51 %. |

### Paratolylhydrazinoessigsäureäthylester,

$$C_7H_7.N.NH_2$$
$$CH_2.COOC_2H_5$$

Der Ester kann in Form des Chlorhydrats durch Einleiten von trockner gasförmiger Salzsäure in die absolut alkoholische Lösung der Hydrazinosäure ohne Mühe gewonnen werden; auf Zugabe von Äther schießt das Salz in ganz feinen, weißen Nadeln an. Aus Alkohol-Äther umkristallisiert, schmilzt das Salz bei 123°—125°.

0,180 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 19° und 735 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_2.HCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 11,45 | 11,54 %. |

Zur näheren Charakterisierung des ölig ausfallenden Esters stellten wir noch dar:

### m-Nitrobenzal-p-tolylhydrazinoessigester,

$$\begin{array}{l} C_7H_7.N.N:CH.C_6H_4NO_2 \\ \quad\quad CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Wird das Chlorhydrat des Esters in alkoholischer Lösung nach Zusatz von Natriumacetat mit m-Nitrobenzaldehyd in Reaktion gebracht, so fällt das Hydrazon bald in gelben, weichen, verfilzten Nadeln aus. Schmelzp. 123°—124°. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in siedendem Benzol und ziemlich schwer in Äther.

0,1162 g Substanz gaben 12,9 ccm N bei 18° und 737 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{16}H_{19}O_4N_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 12,31 | 12,42 %. |

### Asym. Metatolylhydrazinoessigsäure,

$$\begin{array}{l} C_7H_7.N.NH_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2.COOH \end{array},$$

aus m-Tolylhydrazin und Chloessigsäure. Die Säure kristallisiert aus Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen, die bei 160° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Gleich der Paraverbindung leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol. Die gleichzeitige Bildung der isomeren symmetrischen Säure ließ sich nicht konstatieren. Die Ausbeute ist ebenso gut, wie bei der Phenylhydrazinoessigsäure.

0,140 g Substanz gaben 19,4 ccm N bei 17° und 736 mm Druck.

| | Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 15,55 | 15,56 %. |

Charakteristisch für die m-Tolylhydrazinoessigsäure ist ihr

### m-Nitrobenzylidenhydrazon,

$$\begin{array}{l} C_7H_7.N.N:CH.C_6H_4.NO_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2.COOH \end{array}$$

Die alkoholische Lösung der Hydrazinosäure färbt sich auf Zugabe von m-Nitrobenzaldehyd sofort intensiv gelb, worauf beim Verdünnen mit Wasser das Hydrazon sich bald als gelber Niederschlag zu Boden setzt. Es bildet, aus Alkohol kristallisiert, kleine, glänzende, ockergelbe Prismen, die bei 189° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0,144 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 17° und 736 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 13,41 | 13,49 %. |

Mit Benzaldehyd vereinigt sich die asym. m-Tolylhydrazinoessigsäure ebenso leicht zum

Benzylidenhydrazon,

$$C_7H_7N.N:CH.C_6H_5$$
$$\quad | $$
$$CH_2.COOH$$

Grünlichgelbe, glänzende Nädelchen, die bei 158° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien.

0,1955 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 17° und 736 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 10,44 | 10,56 %. |

Asym. p-Anisylhydrazinoessigsäure,

$$CH_3O.C_6H_4.N.NH_2$$
$$\quad | $$
$$CH_2.COOH,$$

aus p-Anisylhydrazin und Chloressigsäure. Weiße Blättchen, die bei 137° unter starkem Aufschäumen schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, fast unlöslich in Äther und Benzol.

0,2032 g Substanz gaben 25,9 ccm N bei 23° und 741 mm Druck.

| | Berechnet für $C_9H_{12}O_3N_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 14,28 | 14,0 %. |

Daß die asymmetrische Säure vorliegt, geht einerseits aus dem Verhalten gegen Fehlingsche Lösung hervor, durch welche die Säure unter Stickstoffentwicklung oxydiert wird, andererseits entsteht beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit m-Nitrobenzaldehyd glatt die

m-Nitrobenzalanisylhydrazinoessigsäure,

$$CH_3O.C_6H_4.N.N:CH.C_6H_4.NO_2$$
$$\quad | $$
$$CH_2.COOH$$

Dieses Hydrazon stellt hellgelbe, lange, zarte Nadeln dar, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 159° schmelzen und in den gebräuchlichen Solventien ziemlich leicht löslich sind.

0,1482 g Substanz gaben 17 ccm N bei 22° und 745 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{16}H_{15}O_5N_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 12,76 | 12,73 %. |

Asym. p-Bromphenylhydrazinoessigsäure,

$$\overset{1}{Br}C_6H_4\overset{4}{N}(NH_2).CH_2COOH.$$

Die Säure fällt aus Alkohol in weißen Nädelchen an, die sich an der Luft langsam rötlich färben, bei 138° unter Zersetzung schmelzen und ähnliche Löslichkeit aufweisen wie die oben beschriebenen Hydrazinoessigsäuren.

0,1928 g Substanz gaben 20,8 ccm N bei 26° und 735 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_9O_2N_2Br$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 11,48 | 11,56 %. |

Mit m-Nitrobenzaldehyd erhält man ein Hydrazon, das aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten, gelben Nädelchen kristallisiert und bei 189° unter Zersetzung schmilzt.

Bringt man Chloressigsäure in Form ihres Kaliumsalzes mit der doppelten molekularen Menge p-Bromphenylhydrazin zusammen, so entsteht, wie beim Phenylhydrazin ein Gemisch von sym. und asym. Bromphenylhydrazinoessigsäure.

7,5 g Chloressigsäure wurden in wenig Wasser mit Pottasche neutralisiert und mit 30 g Bromphenylhydrazin unter Zugabe von ca. 50 ccm Alkohol $1^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Als der Alkohol darauf abdestilliert, das abgeschiedene, unveränderte Hydrazin entfernt war, kam beim Ansäuern mit Essigsäure das Reaktionsprodukt gleich in Nädelchen zur Abscheidung. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und dann behufs Trennung der Isomeren in bekannter Weise mit Oxalsäure behandelt.

a) Der in wäßriger Oxalsäure unlösliche Anteil schmolz bei 150° und wurde durch Fehling'sche Lösung ohne bemerkenswerte Gasentwicklung oxydiert, während die alkoholische Lösung sich auf Zusatz von m-Nitrobenzaldehyd nur ganz schwach gelb färbte, ein Zeichen, daß das oben erwähnte Hydrazon jedenfalls nur in Spuren entstand. Die vorliegende Verbindung ist deshalb als sym. p-Bromphenylhydrazinoessigsäure, $BrC_6H_4.NH.NH.CH_2.COOH$, anzusprechen.

b) Der in Oxalsäure lösliche Teil wurde aus der oxalsauren Lösung durch Natriumacetat in Nädelchen vom Schmelzpunkt 147° zur Abscheidung gebracht, vereinigte sich mit m-Nitrobenzaldehyd glatt zu dem oben beschriebenen m-Nitrobenzylidenhydrazon vom Schmelzp. 189° und wurde durch Fehlingsche Lösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung oxydiert. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, daß wir es hier mit der asym. Säure zu tun hatten.

---

### Phenylhydrazin und Dichloressigsäure.

Die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Phenylhydrazin und dessen Kernsubstitutionsprodukte vollzieht sich durchweg ziemlich leicht beim Erhitzen der Komponenten in alkalischer wäßriger oder verdünnt alkoholischer Lösung. Wir verfuhren im allgemeinen derart, daß wir die Halogenessigsäure in wäßriger Lösung mit Pottasche neutralisierten, das betr. Hydrazin (1 Mol.) mit der zur Lösung erforderlichen Menge Alkohol hinzufügten und unter Rückfluß zum Sieden erhitzten, während allmählich Pottasche in molekularer Menge eingetragen wurde. Die Reaktion erfordert, je nach der Natur des angewandten Hydrazins, sehr verschieden lange Zeit bis zur Vollendung. Die Reaktionsflüssigkeit enthält das Kaliumsalz des betr. Glyoxylsäurehydrazons, welch letzteres durch verdünnte Salzsäure ausgefällt werden kann. Die mehr oder weniger gefärbt erscheinenden Hydrazone lassen sich meist nicht längere Zeit aufbewahren; bei einigen war schon im Verlauf weniger Wochen Zersetzung eingetreten, bei der braune schmierige Öle hinterblieben. Die Ausbeuten an Hydrazon schwanken wiederum bei den verschiedenen Hydrazinen sehr und betragen günstigen Falles ca. 75 % der theoretischen.

Zur Darstellung des bereits bekannten

Glyoxylsäurephenylhydrazon[1]), $C_6H_5.NH.N:CH.COOH$,

wurden 6 g Dichloressigsäure in Wasser mit einer aus 10 g Salz ($1^1/_2$ Mol.) bereiteten Pottasche-Lösung zunächst bis zur Neutralisation versetzt, 5 g Phenylhydrazin hinzugegeben und

---

[1]) Elbers, Ann. Chem. 227, 353.

die Flüssigkeit alsdann auf dem Wasserbad erwärmt, während der Rest der Pottasche-Lösung allmählich eingegossen wurde. Die Reaktion war innerhalb $1^1/_2$ Stunde zu Ende geführt. Als die erkaltete Flüssigkeit nun mit stark verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert wurde, begann alsbald das Hydrazon sich als gelbliche Kristallmasse abzuscheiden. Das Rohprodukt war nahezu rein und schmolz bei 136°. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 137°, während bei 145° lebhafte Zersetzung erfolgte. Ausbeute 3,5 g. Das Glyoxylsäurephenylhydrazon hält sich Monate lange unverändert.

Phenylazoformaldoxim, $C_6H_5.N:N.CH:N.OH$.

Glyoxylsäurephenylhydrazon wird in Wasser durch Alkalicarbonat zur Lösung gebracht, Natriumnitrit im Überschuß hinzugegeben und nun unter Kühlung allmählich mit Essigsäure angesäuert; dabei beginnt die Lösung sich zu trüben und gesteht nach kurzer Zeit zu einem Brei orangegelber Nädelchen. Durch Umkristallisieren aus Gasolin erhielten wir hübsche, goldgelbe, verfilzte Nädelchen, die bei 94° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem von Bamberger und Frei[1]) und später von Busch und Wolbring[2]) auf anderem Wege gewonnenen Phenylazoformaldoxim.

Glyoxylsäure-o-anisylhydrazon,
$CH_3\overset{1}{O}.C_6H_4.\overset{2}{N}H.N:CH.COOH$,

aus o-Anisylhydrazin und Dichloressigsäure. Das Hydrazon schied sich beim Ansäuern der alkalischen Reaktionsflüssigkeit als grünes, beim Abkühlen bald erstarrendes Öl ab, und zwar in einer Ausbeute von etwa 70% des angewandten Hydrazins. Behufs Reinigung nahmen wir das Rohprodukt mit Sodalösung auf, neutralisierten mit Essigsäure, wobei ein dunkles Harz abgeschieden wurde; das Filtrat lieferte nunmehr auf Zusatz von verdünnter Salzsäure das Hydrazon als bräunlichen Niederschlag. Die Substanz erwies sich leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther und siedendem Benzol, schwer in

---

[1]) Ber. 35, 1087.
[2]) Dies. Journ. [2] 71, 380.

Gasolin. Durch Umkristallisieren aus Benzol gewinnt man gelbe bis bräunlichgelbe Kriställchen, die sich unter dem Mikroskop als hübsch ausgebildete Täfelchen zu erkennen geben.

Der Schmelzpunkt wurde bei 115° gefunden; es sei jedoch hier gleich darauf hingewiesen, daß die Schmelzpunkte dieser Glyoxylsäurehydrazone je nach der Art des Erhitzens sehr verschieden hoch gefunden werden können. Alle diese Körper zersetzen sich in der Nähe der Schmelztemperatur, meist 5°—20° höher, jedoch kann diese Zersetzung bei langsamem Erhitzen auch bereits unter dem Schmelzpunkte einsetzen und letzterer dadurch natürlich erheblich herabgesetzt worden.

0,1088 g Substanz gaben 0,2225 g $CO_2$ und 0,0525 g $H_2O$.

0,0943 g Substanz gaben 12,3 ccm N bei 19° und 740 mm Druck.

| | Berechnet für $C_9H_{10}O_3N_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 55,66 | 55,77 % |
| H | 5,15 | 5,36 „ |
| N | 14,43 | 14,59 „. |

o-Anisylazoformaldoxim, $CH_3\overset{1}{O}.C_6H_4.\overset{2}{N}:N.CH:NOH$.

Das vorzüglich kristallisierende Oxim schießt aus Alkohol in rotgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln an, die bei 153° bis 154° unter Zersetzung schmolzen, im übrigen die von Busch und Wolbring[1]) angegebene Löslichkeit besaßen. —

Das für den folgenden Versuch nötige o-Chlorphenylhydrazin wurde nach der V. Meyerschen Methode aus o-Chloranilin bereitet. Das Chlorhydrat des Hydrazins fiel aus der salzsauren Zinnchlorürlösung fast rein als gelblich weiße Kristallmasse an. Auf Zugabe von Natronlauge zur konzentrierten wäßrigen Lösung des Salzes kam das Hydrazin gleich in weißen Nadeln zur Abscheidung. Mit m-Nitrobenzaldehyd vereinigt sich das Hydrazin zum gut kristallisierenden

m-Nitrobenzyliden-o-chlorphenylhydrazon,

$$\overset{1}{Cl}.C_6H_4.\overset{2}{N}H.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{3}{N}O_2.$$

Hellgelbe Nadeln, die bei 150° schmelzen, sich leicht in Äther und Benzol, erheblich schwerer in Alkohol lösen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 381. Wolbring gibt den Schmelzp. 141° an; er hat den Körper aus Benzol umkristallisiert. Tatsächlich fanden wir, daß ein aus diesem Solvens gewonnenes Präparat schon gegen 145° zu erweichen beginnt und dann langsam unter Zersetzung schmilzt.

0,1709 g Substanz gaben 24 ccm N bei 25° und 740 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 15,24 | 15,24 %. |

Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf o-Chlorphenylhydrazin resultiert

Glyoxylsäure-o-chlorphenylhydrazon,

$$\overset{1}{Cl}.C_6H_4.\overset{2}{N}H.N:CH.COOH.$$

Es scheidet sich aus verdünntem Alkohol in schön ausgebildeten, zu Büscheln vereinigten, zitronengelben Nadeln ab, die bei 145° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Äther und siedendem Benzol. Die Ausbeute war befriedigend.

0,2166 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 22° und 740 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 14,10 | 13,89 %. |

Unter dem Einfluß der salpetrigen Säure wird das Chlorphenylhydrazon ohne Schwierigkeit in

o-Chlorphenylazoformaldoxim, $ClC_6H_4N:N.CH:NOH$,

übergeführt, das in dünnen, biegsamen, roten Nadeln vom Schmelzp. 150° anfiel und sich identisch erwies mit dem von Busch und Wolbring[1]) bei der Einwirkung von o-Chlorphenyldiazoniumacetat auf Malonsäure gewonnenen Oxim.

Glyoxylsäure-p-chlorphenylhydrazon,

$$\overset{1}{Cl}.C_6H_4.\overset{4}{N}H.N:CH.COOH.$$

Glänzende, rote, unter dem Mikroskop als spießartige, flache Nadeln erscheinende Kristalle, die bei 142° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Die Substanz wird von Alkohol und Äther leicht, schwer von Benzol, kaum von Gasolin aufgenommen.

0,1764 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 21° und 741 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 14,10 | 14,09 %. |

Das zur Darstellung des Glyoxylsäure-o-bromphenylhydrazons erforderliche

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 376.

o-Bromphenylhydrazin, $Br.C_6H_4.NH.NH_2$,

ist bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Wir haben dasselbe ohne Schwierigkeit aus o-Bromanilin nach der V. Meyerschen Methode, und zwar in guter Ausbeute gewinnen können. Es stellt ein dickflüssiges hellgelbes Öl dar, das bald zu einer aus Nadeln bestehenden, weißen Kristallmasse erstarrte, die gegen 48° schmolz. Mit Dichloressigsäure tritt das Hydrazin zum

Glyoxylsäure-o-bromphenylhydrazon,
$Br.C_6H_4.NH.N:CH.COOH$,

zusammen, jedoch vollzieht sich der Prozeß weniger leicht wie bei den bisher untersuchten Hydrazinen, wie daraus zu ersehen war, daß beim Erwärmen auf dem Wasserbad der größere Teil der Base längere Zeit unangegriffen blieb. Erst nach 3—4 stündigem Kochen der verdünnt alkoholischen Lösung über freier Flamme war die Reaktion einigermaßen fortgeschritten, obwohl auch dann noch ein erheblicher Teil des Hydrazins unverändert war. Da unter diesen Bedingungen die Dichloressigsäure der beabsichtigten Reaktion natürlich nicht erhalten bleibt, so haben wir bei späteren Versuchen gegen Ende der Operation mit Vorteil noch von der Säure hinzugefügt.

Aus der Reaktionsflüssigkeit wurde schließlich der Alkohol verjagt und dieselbe dann unter Kühlung angesäuert; der dabei in reichlicher Menge anfallende Niederschlag erwies sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern, deren Trennung auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Benzol möglich war.

Das Rohprodukt wurde wiederholt mit Benzol — im ganzen etwa der 30—40 fachen Gewichtsmenge — ausgekocht:

A) Der in Benzol unlösliche, bezw. sehr schwer lösliche Teil kristallisierte aus Alkohol in hellgelben Nadeln oder Blättchen, die bei 160° schmolzen, leicht von Alkohol und Eisessig, sehr schwer von Benzol, Äther und Chloroform, kaum von Gasolin gelöst werden und zweifellos identisch sind mit dem von Busch und Wolbring[1]) aus Bromphenyldiazoniumacetat und Malonsäure erhaltenen Glyoxylsäure-o-bromphenylhydrazon. Eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab ebenfalls die entsprechenden Zahlen.

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 374.

0,1676 g Substanz gaben 17 ccm N bei 20° und 743 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Br$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 11,52 | 11,84 %. |

Die alkoholische Mutterlauge enthielt noch ein Gemenge von vorstehendem Hydrazon und dem unten beschriebenen, das beim Konzentrieren in Nadeln und Blättchen zur Abscheidung kam und denselben Schmelzp. (145°—147°) zeigte, wie die direkt aus dem Rohprodukt durch Umkristallisieren mittels Alkohol gewonnene Substanz.

B) Der in Benzol lösliche Teil fiel beim Erkalten des Auszuges in orangegelben, feinen, weichen Nadeln aus, die gegen 147° unter Aufschäumen schmolzen. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt der nunmehr hellgelb anfallenden Nadeln auf 154°. Leicht löslich in Alkohol, auch ziemlich leicht in Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Eisessig, auch siedendes Wasser nimmt die Substanz etwas auf, kaum dagegen Petroläther.

Die Analyse des Körpers ergab denselben Stickstoffgehalt wie der des unter A beschriebenen Hydrazons.

0,1406 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 20° und 742 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Br$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 11,52 | 11,51 %. |

Wir glauben nicht fehl zu gehen, wenn wir in den beiden Verbindungen die den beiden sterischen Formen

$$\begin{array}{l} BrC_6H_4.NH-N \\ \qquad\quad \| \\ \quad HOOC.CH \end{array} \qquad \begin{array}{l} Br.C_6H_4.NH.N \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad CH.COOH \end{array}$$

entsprechenden isomeren Glyoxylsäurehydrazone erblicken, wobei es einstweilen dahingestellt bleiben muß, welche Form der Verbindung A, welche B entspricht. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß ein Unterschied im chemischen Verhalten der beiden Verbindungen nicht beobachtet wurde, jedoch werden dieselben zur Zeit noch näher untersucht.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure fand, gleichgültig, welche der beiden Verbindungen genommen wurde, eine Oximbildung nicht oder höchstens nur in Spuren statt. Das beim Ansäuern der nitrithaltigen Lösung als gelbroter Niederschlag ausfallende Produkt wurde bis auf einen ganz geringen Rückstand von Natriumbicarbonatlösung aufgenommen,

ein Zeichen, daß die Carbonsäure unverändert geblieben. Auch als die Versuche in alkoholischer Lösung wiederholt wurden, um auf diese Weise die sofortige Fällung des Hydrazons beim Ansäuern zu verhindern, war das Ergebnis kein anderes. —

Während bei vorstehendem Bromderivat ein Azoaldoxim möglicherweise in Spuren gebildet wird — die rötliche Färbung des Reaktionsproduktes scheint darauf hinzudeuten — ist beim Glyoxylsäure-o-jodphenylhydrazon sicherlich jegliche Oximbildung ausgeschlossen. Das für die Darstellung des letztgenannten Hydrazons erforderliche

o-Jodphenylhydrazin erhielten wir aus o-Jodanilin[1]) in bekannter Weise durch Diazotieren und Reduktion des Diazoniumsalzes mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das als gelblicher Kristallbrei anfallende Zinndoppelsalz des Hydrazins wurde mit Natronlauge zerlegt und die Base mit Äther aufgenommen. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches beim Abkühlen kristallinisch erstarrte. Zur näheren Charakterisierung der Base wählten wir das gut kristallisierende

m-Nitrobenzyliden-o-jodphenylhydrazon, das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 170° anschießt; es wird sehr leicht von Chloroform, leicht von Benzol und Eisessig, ziemlich schwer von Alkohol gelöst.

0,2306 g Substanz gaben 25 ccm N bei 24,5° und 741 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_3J$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 11,44 | 11,76 %. |

Glyoxylsäure-o-jodphenylhydrazon,
$JC_6H_4.NH.N:CH.COOH$.

Dichloressigsäure wirkt auf o-Jodphenylhydrazon nur schwer ein. Durch mehrstündiges Kochen der verdünnt alkoholischen Lösung der Komponenten erzielten wir jedoch eine für unseren Zweck ausreichende Quantität des Hydrazons. Dasselbe stellte, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, gelbe, längliche, zugespitzte Blättchen dar, deren Schmelzpunkt wir bei 156° fanden[2]); im übrigen zeigte die Substanz die Eigenschaften

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 374.

[2]) Bezügl. der Schmelzpunkte der Hydrazone vgl. die Bemerkung auf S. 135.

des von Busch und Wolbring a. a. O. auf anderem Wege gewonnenen Glyoxylsäure-o-jodphenylhydrazons. Wie bereits bemerkt, verhält sich dieses Hydrazon vollkommen indifferent gegen salpetrige Säure.

### Glyoxylsäure-o-nitrophenylhydrazon und salpetrige Säure.

Zu dem vorstehenden Hydrazon gelangt man am bequemsten auf dem von Busch und Wolbring a. a. O. gewiesenen Wege aus o-Nitrophenyldiazoniumacetat und Malonsäure; die hierbei in Form des Ammoniumsalzes anfallende Hydrazonsäure wurde in verdünntem Alkohol gelöst, mehr als das doppelte der berechneten Menge $NaNO_2$ hinzugegeben und nun unter Kühlung langsam mit Essigsäure angesäuert. Dabei fielen bald Kristalle aus, die sich als unverändertes Hydrazon erwiesen.

Bei weiteren Versuchen wurde unter Anwendung eines sehr reichlichen Überschusses an Nitrit so viel Lösungsmittel genommen, daß beim Ansäuern keine Fällung mehr erfolgte, um auf diese Weise der salpetrigen Säure nach Möglichkeit Gelegenheit zur Einwirkung zu geben. In keinem Falle konnte jedoch eine Einwirkung auf das Hydrazon konstatiert werden.

### Glyoxylsäure-p-nitrophenylhydrazon und salpetrige Säure.

Das nach dem früher[1]) angegebenen Verfahren in Form des Ammoniumsalzes gewonnene Hydrazon tritt im Gegensatz zum Orthonitroderivat mit salpetriger Säure wieder in Reaktion. Das genannte Ammoniumsalz wurde in verdünntem Alkohol gelöst und bei Gegenwart von Essigsäure mit Nitrit behandelt. Auf Zugabe vou Wasser kristallisierte nun ein gelbrotes Produkt aus, das von Bikarbonatlösung nicht mehr aufgenommen wurde; auch gab seine ätherische Lösung gleich der der übrigen Arylazoaldoxime mit alkoholischem Ammoniak keine Trübung, ein Zeichen, daß eine vollständige Umwandlung der Carbonsäure stattgefunden hatte. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther-Gasolin erhielten wir den Körper

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 373.

in roten, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die konstant bei 118° unter Zersetzung schmolzen.

Auf eine Analyse glaubten wir verzichten zu können, da nach dem ganzen Verhalten und Aussehen der Substanz nur p-Nitrophenylazoformaldoxim,

$$\overset{1}{N}O_2.C_6H_4.\overset{4}{N}:N—CH:N.OH,$$

vorliegen kann.

---

# Synthetisches und natürliches Phellandren;

von

**J. Kondakow** und **J. Schindelmeiser.**

In unseren früheren Mitteilungen[1]) versprachen wir das Tatsachenmaterial zu geben, welches die Identität unseres synthetischen Phellandrens mit dem natürlichen bestätigen sollte. Das von uns aus dem Carvomenthendibromid dargestellte Phellandren ist in allen seinen Eigenschaften, mit Ausnahme der Siedetemperatur 176°—185° und des Drehungsvermögens, dem natürlichen Phellandren ähnlich, es gibt ein Nitrosit in zwei kristallinischen Modifikationen. Eine Art Kristalle besteht aus strahligen Sternen, die andere aus einzelnen dünnen seidigen Nadeln; aus Alkohol umkristallisiert sehen sie wie Karbolsäurekristalle aus. Die ersteren lösen sich schwer in Benzol und schmelzen bei 102°—103,5°, die anderen sind leichter löslich und schmelzen bei 94°—95°. Beim Vergleich der oben angeführten Schmelzpunkte der Nitrite aus unserem optisch inaktiven Phellandren mit den Nitriten des natürlichen Phellandrens zeigt sich eine sehr große Ähnlichkeit mit der Schmelztemperatur der $\alpha$- und $\beta$-Nitrite des Pseudophellandrens aus dem Wasserfenchelöl, die von Pesci und in der Folge von Wallach untersucht worden sind. Folglich zeigte es sich, daß das optisch aktive und inaktive Phellandren von gleicher

[1]) Dies Journ. [2] 68, 294 (1903); 72, 193 (1905).

Konstitution, wie in anderen analogen Fällen, Nitrite mit gleicher Schmelztemperatur geben. Aus den angeführten Tatsachen läßt sich folgende Konstitutionsformel für das Phellandren aus Carvomenthendibromid ableiten:

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & CBr & \\ CH_2 & & CHBr \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CH & \\ & | & \\ CH_3- & CH & -CH_3 \end{array} = 2HBr + \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ & \| & \\ & C & \\ CH_2 & & CH \\ & & \| \\ CH_2 & & CH \\ & CH & \\ & | & \\ CH_3- & CH & -CH_3 \end{array} .$$

Zu unserer Mitteilung über die Additionsprodukte des Chlorwasserstoffs zum natürlichen $\alpha$-d-Phellandren aus dem Wasserfenchelöl können wir noch weiteres hinzufügen. Bei unseren früheren Untersuchungen war schon konstatiert, daß beim wiederholten Behandeln, da sonst wie bei andern Fällen ein Teil des Kohlenwasserstoffs nicht sogleich in Reaktion tritt, das $\beta$-Phellandren mit Chlorwasserstoff in Essigsäurelösung ein festes Monochlorhydrat vom Schmelzpunkt 110° und ein Dichlorid von der Siedetemperatur 122,5°—125° bei 16 mm bildet. Gegenwärtig können wir hinzufügen, daß nach der fraktionierten Destillation des Dichlorids ein festes Produkt erhalten wurde, welches bei 49° und nach dem Umkristallisieren bei 50° schmolz; es war optisch inaktiv, es stellt also ein Transdipentendichlorhydrat vor. Das Monochlorhydrat schmilzt nach dem Befreien von einer geringen Beimengung des Dichlorids bei 126°.

Durch diese unsere Ergebnisse werden die Angaben früherer Forscher, Pesci, Bauer und Wallach, über die Bildung von Mono- und Dihaloïdhydraten bestätigt, jedoch mit dem wesentlichen Unterschiede, daß die angeführten Forscher diese Körper nicht rein isoliert und das Monochlorhydrat überhaupt nicht untersucht haben. Es unterliegt gegenwärtig keinem Zweifel, daß aus dem sogenannten Pseudophellandren das Chlorhydrat des Pinens vom Schmelzpunkt 126° und das Dipentendichlorhydrat vom Schwelzpunkt 50° erhalten wird. Die intermediäre Fraktion der Chorprodukte, welche aus einem Gemenge von Mono- und Dichlorid besteht, gibt nach dem Bearbeiten mit

alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade ein Gemenge von Kohlenwasserstoff mit Monochlorid. Der Kohlenwasserstoff hat die Siedetemperatur 177°—185°, $d = 0{,}845$, $n_D = 1{,}4718$, $MR$ 45,15 und ist optisch inaktiv, gibt kein Nitrosit und eine kristallinische Bromverbindung, folglich stellt er Dipenten vor. Die beschriebene Umwandlung des Phellandrens verdient besondere Aufmerksamkeit aus folgenden Gründen. Von niemandem ist bis jetzt auf die Umwandlung des Phellandrens zu Derivaten des Pinens bezw. Borneols hingewiesen worden, was durch die Entstehung des Kindschen Kampfers bewiesen ist. Die Entstehung desselben kann auf zweierlei Art erklärt werden, erstens dadurch, daß im Phellandren Pinen enthalten ist[1]) und dann wahrscheinlich das Pseudopinen, welches seiner Siedetemperatur nach dem Phellandren nahesteht, oder, daß der Kindsche Kampfer aus dem Phellandren selbst entsteht. In der Literatur haben wir bis jetzt keinerlei Hinweise, daß im Öle des Wasserfenchels Pinen vorhanden ist. Einen indirekten Hinweis sehen wir darin, daß alle Forscher aus dem Phellandren ein Gemenge von Mono- und Dichlorhydrat erhalten haben und daß Wallach beim Behandeln des schweren Öls, welches er durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phellandren darstellte, mit essigsaurem Natron in essigsaurer Lösung Dipenten erhielt mit einem Rückstande, bestehend aus einem bromhaltigen Produkte. Dieser Rückstand konnte das Pinen-Bromhydrat vorstellen. Weiter wird bei der Gewinnung des Nitrits aus dem Pseudophellandren eine geringe Menge, nur 20 %, eines festen Produktes erhalten. Im flüssigen Anteile konnte auch das Pinennitrit zurückbleiben. Endlich ist es auch auffällig, daß unser synthetisches Phellandren sich stark durch seine Siedetemperatur vom natürlichen unterscheidet. Diese Verschiedenheit könnte im ersten Augenblicke von der Gegenwart eines anderen Kohlenwasserstoffes im Phellandren abhängig erscheinen, entweder vom Terpinen oder Terpinolen, aber das rasche Entstehen des Nitrits aus demselben, welches dem $\beta$-Phellandren entspricht, schließt dieses aus. Wenn bei der weiteren Nachprüfung im

[1]) Das Öl war vor längerer Zeit von Schimmel & Co. bezogen worden, kann also nicht gefälscht sein.

Phellandren kein Pinen gefunden wird, so wandelt sich in diesem Fall das Phellandren zum Pinenmonochlorhydrat direkt oder durch intermediäre unbekannte Körper um. Die Entstehung des Kindschen Kampfers läßt sich unschwer aus dem Pseudophellandren selbst erklären, da ihm folgender Bau zugeschrieben wird:

```
       CH2               CH3                     CH3
       ||                |                       |
       C                 CX                      CX
   CH2/  \CH        CH2/   \CHX             CH2/   \CH2
     |    ||    =     |  I  |                 |  II |         .
   CH2\  /CH        CH2\   /CH2             CH2\   /CHX
       CH                CH                      CH
       |                 |                       |
 CH3—CH—CH3        CH3—CH—CH3              OH3—CH—CH3
```

Das Additionsprodukt zweier Moleküle Chlorwasserstoff zum Kohlenwasserstoff von dieser Konstitution kann außer primären-sekundären Chloriden noch zwei tertiäre-sekundäre Dichloride mit einem Chloratom im Ringe I und II geben. Aus dem $\alpha$-Phellandren können drei Dichloride gleichfalls mit einem Chloratom im Ringe entstehen. Das erste Dichlorid gibt beim Abspalten von Chlorwasserstoff den Kindschen Kampfer, das zweite wandelt sich ebenfalls in das sekundäre Monochlorhydrat, welches dem ersteren isomer ist, um. Das zweite Dichlorid gibt außerdem bei der Isomerisation im ersten Stadium das Dichlorid $\Delta_{1,4}$ und weiter das Dipentendichlorhydrat, welches auch unter den Reaktionsprodukten des Chlorwasserstoffs auf das Phellandren gefunden wurde. Die letztere Umwandlung verdient ihrerseits dadurch Aufmerksamkeit, daß diese Umwandlung nicht auf der intermediären Entstehungsphase $\Delta_{1,4}$ stehen bleibt, wahrscheinlich infolge der Unbeständigkeit der Atomgruppierung, sondern das Endprodukt $\Delta_{1,8}$ gibt. Wir betonen die Umwandlung aus dem Grunde, weil sie unserer Auffassung nach auf Kosten der im intermediären Stadium vorhandenen Trimethylenverbindung des Carontypus entsteht und ersehen in dieser Umwandlung eine Ähnlichkeit mit der Umwandlung der Thuylverbindungen zu Dihaloidhydraten $\Delta_{1,4}$, noch immer die Konstitutionsformel von Kondakow für richtig haltend, trotz der gegen sie gemachten

Erwiderungen von Semmler.[1]) Wenn schließlich die Konstitutionsformel von Semmler sich als einzig richtig erweist, so erklärt sich die Entstehung der Dichlorhydrate $\Delta_{1,4}$ aus dem Thujen noch einfacher. Die Konstitutionsformel von Kondakow erklärt diese Umwandlung der Thujene zu $\Delta_{1,4}$ gleichfalls einfach, wenn man hier die Umgruppierung des ersten unbeständigen Reaktionsproduktes $\Delta_{1,3}$, identisch mit dem Phellandrendichlorhydrat (II), zu Derivaten des Terpinens zuläßt.

Der Unterschied der Umwandlung des Dichlorids $\Delta_{1,3}$ von ein und demselben Bau aus dem Phellandren und den Thujenen im ersten Fall zu Derivaten des Dipentens $\Delta_{1,8}$ und im zweiten zu Terpinenderivaten $\Delta_{1,4}$ hängt wahrscheinlich von der Raumlagerung der Gruppen im Molekül des intermediären Dichlorids $\Delta_{1,3}$ ab. Diese Umwandlung erinnert an den Übergang des Pinens zum Kindschen Kampfer, wenn man nicht die direkte Isomerisation des tertiären Monchlorhydrats des Pinens zu sekundären, sondern die Entstehung desselben aus dem Carvomenthendichlorid (I) mit solcher Raumlagerung der Atomgruppen, aus denen sich leicht der Chlorwasserstoff abscheidet und ebendenselben Kindschen Kampfer gibt, zuläßt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Dorpat, 26. Dezember 1906.

[1]) Auf verschiedenen Seiten des Handbuchs der äther. Öle und zuletzt in Ber. **39**, 4414 (1906).

# Vanadinpentoxyd als Oxydationsbeschleuniger;

von

**Alex. Naumann, Ludwig Moeser** und **Ernst Lindenbaum.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Gießen.)

## 1. Oxydation von Zucker zu Oxalsäure durch Salpetersäure.

Bekanntlich werden die Zuckerarten bei anhaltendem Erhitzen mit Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure oxydiert. Hierbei entstehen zunächst Zwischenprodukte, wie Zuckersäure, Schleimsäure, Weinsäure, Humussäuren, die allmählich zu Oxalsäure weiter oxydiert werden.

Durch einen geringen Zusatz von Vanadinpentoxyd verläuft die Oxydation viel energischer und fast ohne Bildung von Zwischenprodukten, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Zwei gleiche Kölbchen enthielten je 5 g Rohrzucker und 50 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4. Sie wurden unter gleichen Umständen im Wasserbade erwärmt; das zweite Kölbchen nach Zusatz von 0,01 g Vanadinpentoxyd. Nach 10 Minuten wurden je 10 ccm aus beiden Flaschen zur Untersuchung entnommen. Die Probe ohne Vanadinpentoxyd gab auf Zusatz von Ammoniak und Calciumchlorid einen braunen Niederschlag, der in Essigsäure zum größten Teil löslich war. Der unlösliche Teil wurde zur Bestimmung der Oxalsäure in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit 0,1-n-Kaliumpermanganat titriert. Die Probe mit Vandinpentoxyd gab auf Zusatz von Ammoniak und Calciumchlorid einen rein weißen kristallinischen Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich war. Nach dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure wurde die Oxalsäure durch Titrieren mit Kaliumpermanganat bestimmt. In gleicher Weise wurde nach Verlauf von einer Stunde verfahren. Nach zwei Stunden war

die Reaktion in der Probe mit Vanadinpentoxyd beendet, nach etwa 10 Stunden diejenige in der Probe ohne Vanadinpentoxyd. Die nach gleichen Zeiten in beiden Fällen gebildeten Oxalsäuremengen sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

| 5 g Rohrzucker und 50 g Salpetersäure (1,4) | Menge der gebildeten Oxalsäure in 10 ccm nach | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 10 Minuten | 1 Stunde | 2 Stunden | 10 Stunden |
| ohne $V_2O_5$ | 0,03 g | 0,24 g | 0,28 g | 0,59 g |
| mit 0,01 g $V_2O_5$ | 0,29 g | 0,81 g | 0,87 g | — |

Die Wirkungsweise des Vanadinpentoxyds bei diesem Oxydationsvorgang ist wohl folgende: Das Vanadinpentoxyd gibt einen Teil seines Sauerstoffs an den Zucker ab und geht dabei in die Tetroxydstufe über, worauf die Salpetersäure das Tetroxyd wieder zu Pentoxyd oxydiert. Dieses gibt nun wiederum Sauerstoff an den Zucker ab unter Bildung von Tetroxyd, welches von neuem durch die Salpetersäure in Pentoxyd zurückverwandelt wird. Es überträgt demnach das Vanadinpentoxyd den Sauerstoff der Salpetersäure an den Zucker.

Diese Erklärung der Wirkung des Vanadinpentoxyds stützt sich auf folgende beiden Tatsachen. 1. Setzt man zu einer schwach erwärmten sauren Lösung von Vanadinpentoxyd etwas Zuckerlösung, so tritt alsbald Reduktion des Pentoxyds zu Tetroxyd ein, was an dem Farbenumschlag von Gelb in Blau zu erkennen ist. 2. Erwärmt man Vanadintetroxydlösung mit Salpetersäure, so geht die blaue Farbe bald in Grün und beim Kochen in Gelb über durch Oxydation des Tetroxyds zu Pentoxyd.

Die Gesamtausbeute an kristallisierter Oxalsäure betrug bei Anwendung von 5 g Rohrzucker, 50 g Salpetersäure (1,4) und 0,01 g Vanadinpentoxyd durchschnittlich 6,3 g; ohne Vanadinpentoxyd dagegen nur etwa 3,6 g. Die Reaktion erfolgt im ersteren Falle von selbst ohne äußere Erwärmung und geht in 10—20 Stunden vollständig zu Ende; ohne Vanadinpentoxyd tritt sie in merklicher Weise nicht ein, son-

dern muß durch Erwärmen auf mindestens 80° in Gang gebracht und erhalten werden, und ist auch dann erst nach etwa drei Tagen beendigt. Die theoretische Ausbeute an kristallisierter Oxalsäure beträgt aus 5 g Rohrzucker 11,05 g, also bedeutend mehr als praktisch erhalten wurde. Dies rührt hauptsächlich daher, daß eine teilweise Oxydation zu Kohlendioxyd stattfindet.

Die Menge des unter Anwendung von 0,01 g Vanadinpentoxyd und 50 g Salpetersäure (1,4) aus 5 g Rohrzucker gebildeten Kohlendioxyds wurde in zwei gleichartigen Versuchen a und b nahezu übereinstimmend gefunden neben der erhaltenen Oxalsäure:

a) 2,87 g Kohlendioxyd und 6,50 g kristallisierte Oxalsäure.
b) 2,88 g „ „ 6,30 g „ „

Die entwickelte Kohlendioxydmenge wurde noch geringer und damit die Oxalsäureausbeute bedeutend besser bei sehr vorsichtiger Leitung der Reaktion, namentlich wenn die Temperatur durch Abkühlung auf gewöhnlicher gehalten wurde. Doch gelang es nicht, die Kohlendioxydbildung ganz zu verhindern und so die theoretische Ausbeute an Oxalsäure sehr annähernd zu erreichen.

Bei der Darstellung der Oxalsäure aus Zucker und Salpetersäure mit Hilfe von Vanadinpentoxyd als Sauerstoffüberträger ist besonders darauf zu achten, daß die Temperatur der Lösung niemals über 70° steigt, weil sonst die gebildete Oxalsäure weiter oxydiert wird zu Kohlendioxyd und Wasser. Denn bei gewöhnlicher Temperatur wird Oxalsäure in salpetersaurer Lösung durch Vanadinpentoxyd nicht verändert, wohl aber tritt beim Erwärmen auf mindestens 75° eine Oxydation langsam ein, die bei 90° so lebhaft wird, daß in kurzer Frist sämtliche Oxalsäure zu Kohlendioxyd und Wasser wird.

## Löslichkeit der Oxalsäure in Wasser und in Salpetersäure von verschiedenem spezifischem Gewicht.

Nach vorliegenden Angaben[1]) soll die Oxalsäure in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure leichter löslich sein, als

[1]) Muspratts Chemie 1897, 6, 1370.

in reinem Wasser. Bei den obigen Versuchen zeigte es sich jedoch, daß die Menge der in der salpetersäurehaltigen Mutterlauge gelöst bleibenden Oxalsäure viel geringer war, als in Wasser. Deshalb wurden besondere Löslichkeitsbestimmungen der Oxalsäure in Salpetersäure von verschiedener Konzentration und in reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, und zwar in folgender Weise.

In einem Becherglase wurde eine überschüssige Menge reiner gepulverter Oxalsäure mit dem betreffenden Lösungsmittel übergossen, das Becherglas in ein großes Wasserbad von der beständigen Temperatur 15° gebracht und sein Inhalt 4—5 Stunden lang durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten. Von der klaren Lösung wurden ungefähr 4 ccm in einem Wiegefläschchen gewogen und die gelöste Oxalsäure mit 0,1-n-Kaliumpermanganat titriert. Die Ergebnisse je zweier Versuche sind in nachstehender Tabelle verzeichnet.

| 100 Teile Salpetersäure vom spezifischen Gewicht | lösen bei 15° an reiner kristallisierter Oxalsäure | |
|---|---|---|
| 1,00 (reines Wasser) | 9,46 Teile | 9,44 Teile |
| 1,20 | 3,06 „ | 3,07 „ |
| 1,30 | 2,57 „ | 2,55 „ |
| 1,40 | 2,76 „ | 2,79 „ |

Hieraus ergibt sich, daß die Löslichkeit der Oxalsäure in reinem Wasser mehrfach so groß ist, als in Salpetersäure, und zwar zeigt sich ein Minimum der Löslichkeit bei der Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3.

### 2. Oxydation von Äthylalkohol mit Luft zu Aldehyd und Essigsäure.

Eine ähnliche Wirkung wie das fein verteilte Platin, übt das Vanadinpentoxyd auf ein Gemenge von Alkoholdampf und Luft aus. Leitet man Luft durch auf etwa 55° erwärmten Alkohol und läßt das erhaltene Gemenge von Alkoholdampf und Luft in eine Verbrennungsröhre über eine schwach erhitzte Schicht von Vanadinpentoxyd-Asbest streichen, so gerät

dieser ins Glühen, das ohne weitere äußere Erwärmung so lange andauert, als das Gasgemenge durchströmt. In den gut gekühlten Vorlagen verdichtet sich eine nach Aldehyd riechende wäßrige Flüssigkeit, die durch geringen Essigsäuregehalt sauer reagiert und aus welcher der Aldehyd leicht gewonnen werden kann.

### 3. Oxydation von Stanno- zu Stannisalz.

Auch die Überführung von Stanno- in Stannisalz mittels Salpetersäure oder Kaliumchlorat und Salzsäure wird durch einen geringen Zusatz von Vanadinpentoxyd auffallend beschleunigt. Eine Lösung von wasserfreiem Stannochlorid in 100 ccm Wasser wurde mit 100 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 versetzt und in zwei Hälften geteilt. Die eine erhielt einen Zusatz von 0,04 g Vanadinpentoxyd. Beide Flüssigkeiten wurden sich selbst überlassen. An der vanadinfreien wurde zunächst nichts bemerkt. Dagegen trat bei der vanadinhaltigen eine Entwicklung von Stickoxyden ein. Nach 10 Minuten wurden aus beiden Lösungen gleiche Proben entnommen und mit Mercurichloridlösung versetzt. Die vanadinhaltige gab einen bedeutend geringeren Niederschlag, als die andere.

Nach 4 Stunden wurde mit der vanadinhaltigen Lösung nur noch ein geringer Niederschlag auf Zusatz von Mercurichloridlösung erhalten; nach 24 Stunden blieb sie vollkommen klar: die Oxydation war beendet. Bei der vanadinfreien Lösung war selbst nach 24 Stunden die Fällung mit Mercurichlorid nicht merklich geringer, als zu Anfang. Ferner ergab auch eine genaue titrimetrische Bestimmung mit Jodlösung daß nach 24 Stunden die vanadinfreie Lösung noch nicht merklich oxydiert war, dagegen die vanadinhaltige vollständig. — Auch bei Anwendung von Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung als Oxydationsmittel war eine bedeutende Oxydationsbeschleunigung durch Vanadinpentoxyd zu beobachten.

### 4. Oxydation von Kaliumjodid mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung.

Bekanntlich wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf eine neutrale Kaliumjodidlösung nur langsam ein. Fügt man aber etwas

Platinschwarz oder Ferrosulfat oder Blutkörperchen zu, so wird sofort Jod ausgeschieden. Nachdem man sich vergewissert hatte, daß Ammoniumvanadat allein in einer neutralen wäßrigen Kaliumjodidlösung kein Jod frei macht, trat bei Zusatz von ganz geringen Mengen Ammoniumvanadat zu der Lösung von Kaliumjodid und Wasserstoffsuperoxyd sofort eine sehr starke Jodausscheidung ein, also auch hier eine Oxydationsbeschleunigung.

### 5. Oxydation von Ferro- und von Mercurosalz.

Bei der Oxydation von Ferro- zu Ferrisalz und bei derjenigen von Mercuro- zu Mercurisalz durch Salpetersäure oder durch Kaliumchlorat und Salzsäure wurde auf Zusatz von Vanadinpentoxyd keine auffallende Beschleunigung wahrgenommen.

Dagegen wurden beiläufig folgende Beobachtungen gemacht. Die Oxydation von Ferro- zu Ferrisalz durch Salpetersäure geht bei gewöhnlicher Temperatur auch bei längerem Stehen nur bis zu einem gewissen Grade. Es lag daher die Vermutung nahe, daß die bei der Reaktion gebildeten Stickoxyde, bezw. salpetrige Säure, Ferrisalz zu Ferrosalz reduzieren, so daß ein Gleichgewichtszustand eintreten muß. Sie wurde bestätigt durch folgende zwei Versuche: a) Fügt man zur Zerstörung der Stickoxyde, bezw. der salpetrigen Säure, Harnstoff in genügender Menge hinzu, so wird das Ferrosalz sofort quantitativ zu Ferrisalz oxydiert. b) Eine Lösung von Ferrichlorid gibt nach Zusatz von Kaliumnitrit und verdünnter Salzsäure in der Kälte mit Ferricyankalium einen starken blauen Niederschlag.

### 6. Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung der Sauerstoffübertragung durch oxydationsbeschleunigendes Vanadinpentoxyd.

Man löst 5 g Rohrzucker in 50 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, füllt mit dieser Flüssigkeit zwei Reagenzröhren zu etwa ein Viertel ihrer Länge und bringt in das eine noch mehrere Tropfen einer konzentrierten Lösung von Natriumvanadat bis zur starken Gelbfärbung. Dann stellt man beide Röhren in ein Becherglas mit Wasser von ungefähr 50°. Alsbald beginnt die gelbe Farbe in Grün überzugehen, die Mischfarbe von Gelb des Vanadinpentoxyds und von Blau des

Vanadintetroxyds. Nach einigen Minuten enthält das vanadinhaltige Rohr deutlich wahrnehmbare Dämpfe von Stickstoffdioxyd und nach ungefähr der gleichen Zeit entwickeln sich zahlreiche Gasbläschen. Nimmt man dann die beiden Röhren aus dem Wasserbad, so wird in dem Rohr mit vanadinhaltiger Lösung unter weiterer Selbsterhitzung die Entwicklung von braunen Dämpfen immer lebhafter. Das Rohr mit vanadinfreier salpetersaurer Zuckerlösung bleibt in diesen Erscheinungen weit zurück. Es ist nur zu einer mäßigen Bildung von Stickdioxyd gelangt, wenn die vanadinhaltige Flüssigkeit schon dem Überschäumen nahe ist, das man selbstverständlich durch rasche Abkühlung in kaltem Wasser vermeiden kann. Dann geht in der Kälte die grüne Farbe in eine mehr blaue über, zum Beweis, daß das Vanadinpentoxyd leichter und bei niedrigerer Temperatur Sauerstoff abgibt als das blaue Vanadintetroxyd ihn wieder aus der Salpetersäure aufnimmt.

Die geschilderten Vorgänge vollziehen sich viel langsamer, wenn man die Lösungen von Rohrzucker in Salpetersäure einerseits ohne und andererseits mit Vanadinpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt. Sie stehen aber für die beiden Lösungen zueinander in dem gleichen Verhältnis wie nach vorherigem Anwärmen.

### 7. Schlussbemerkung.

Da, wo Vanadinpentoxyd überhaupt auffallend oxydationsbeschleunigend wirkt, wie in den oben unter 1., 2., 3., 4. behandelten Fällen, ist seine katalytische Wirkung zurückgeführt auf einen Zwischenvorgang, der darin besteht, daß das Vanadinpentoxyd Sauerstoff abgibt an den zu oxydierenden Stoff, dabei in blaues Vanadintetroxyd übergeht, das auf Kosten des Sauerstoffs vorhandener Oxydationsmittel, wie Salpetersäure oder Kaliumchlorat und Salzsäure, sich wieder in Vanadinpentoxyd verwandelt, welches rasch wieder Sauerstoff überträgt u. s. f. — Sonach wäre auch das Vanadinpentoxyd aus der Reihe der noch geheimnisvoll wirkenden Kontaktsubstanzen zu streichen.

---

Oben erwähnte Reaktionen, soweit sie einfachere Verhältnisse bieten, werden gegenwärtig auf Gleichgewichtszustände und Reaktionsgeschwindigkeiten näher untersucht.

---

## Aus dem chemischen Laboratorium der Kaiserl. technischen Hochschule zu Moskau.

# Über den Einfluss der Ringbindung auf den Beständigkeitsgrad von Komplexverbindungen;[1]

von

**L. Tschugaeff.**

Die ersten Komplexverbindungen, deren Bildung, wie zur Zeit ziemlich allgemein angenommen wird, unter Ringschluß erfolgt, sind von Jörgensen[2]) entdeckt worden. Auch ist dieser der erste gewesen, der bereits vor 16 Jahren für die von ihm zuerst dargestellten Cobalti- und Plato-Äthylendiaminverbindungen cyklische[3]) Strukturformeln aufstellte. Seitdem ist die Anzahl derartiger Verbindungen bedeutend angewachsen und ihr Studium nach verschiedenen Seiten hin erweitert worden. Vor allem hat sich hierbei die von A. Werner vorgeschlagene sinnreiche Koordinationstheorie[4]) als förderlich erwiesen, welche bekanntlich die Konstitution der verschiedenartigsten Komplexverbindungen in einheitlicher und übersichtlicher Weise darzustellen erlaubte.

Speziell für Komplexverbindungen mit cyklischer Struktur ist es von Wichtigkeit gewesen, daß auf Grund der A. Wernerschen Auffassungsweise zuerst die Bedingungen festgestellt worden sind, deren Erfüllung für die Entstehung derartiger Verbindungen maßgebend erscheint.

---

[1]) Auszug aus des Verfassers Schrift: „Untersuchungen über Komplexverbindungen". Moskau 1906 (in russischer Sprache). Vergl. die früheren Mitteilungen: Ber. 37, 1479; 38, 2899; 39, 2692, 3192, 3382; Z. anorg. Ch. 46, 144 (1905).

[2]) Dies. Journ. [2] 39, 1; 41, 429, 440; Z. anorg. Ch. 14, 405.

[3]) Als Komplexverbindungen mit cyklischer Struktur sollen in dieser Abhandlung nur diejenigen Verbindungen bezeichnet werden, welche aus ihren Komponenten unter Ringschluß entstanden sind.

[4]) Z. anorg. Ch. 8, 267; A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905.

Vom Standpunkte der Koordinationstheorie kann nämlich eine Komplexbildung nur in dem Falle unter Ringschluß erfolgen, wenn ein zweiwertiges, also zwei aktive Gruppen enthaltendes Molekül sich in der ersten Koordinationssphäre befindet. Ein solches Molekül nimmt gewöhnlich[1]) zwei Koordinationsstellen ein, und ist dann auch durch jede der beiden aktiven Gruppen mit dem Zentralatom unmittelbar verbunden. Hierbei ist es ganz gleichgültig, ob Haupt- oder Nebenvalenzen betätigt sind, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-NH_2 \end{matrix} \!\!>\! Me \qquad \begin{matrix} R-C{=}NOH \\ | \\ R-C{=}NO \end{matrix} \!\!>\! Me \qquad \begin{matrix} CO-O \\ | \\ CO-O \end{matrix} \!\!>\! Me.$$

Das namentlich unter dem Einfluß dieser theoretischen Anschauungen vielfach entwickelte Studium cyklischer Komplexverbindung hat in der letzten Zeit noch besonders an Interesse gewonnen, nachdem A. Werner[2]) und R. Pfeiffer[3]) den erfolgreichen Versuch gemacht haben, gewisse Eigenschaften und Reaktionen dieser Verbindungen zu benutzen, um darauf eine rationelle Methode zur Konfigurationsbestimmung einer Reihe stereoisomerer Kobalti- und Chromiverbindungen zu gründen.

Diese Versuche scheinen mir noch aus dem Grunde von besonderem Interesse zu sein, daß sie die zweifellos vorhandene Analogie der Komplexverbindungen mit den Kohlenstoffverbindungen der organischen Chemie in recht deutlicher und überzeugender Weise hervortreten lassen.

In dieser Mitteilung möchte ich nun ebenfalls auf eine Eigenschaft ringförmiger Komplexverbindungen aufmerksam machen, welche zu gunsten der eben erwähnten Analogie zu sprechen scheint. Im folgenden soll nämlich versucht werden, den Einfluß näher zu verfolgen, den die Ringbindung auf den Beständigkeitsgrad von Komplexverbindungen auszuüben vermag.

Über die Natur der Einflüsse, welche die Stabilitäts-

[1]) Die bekannten Ausnahmen, z B. die Oxalatopentamminsalze $Co5NH_3C_2O_4X$ usw., lassen sich auf Grund der Wernerschen Theorie ohne besondere Schwierigkeiten erklären.

[2]) A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie. Jena 1904. S. 336.

[3]) Ber. 37, 4255.

verhältnisse der Komplexverbindungen beherrschen, ist noch verhältnismäßig wenig bekannt.

Abegg und Bodländer[1]) haben allerdings vor einiger Zeit in der Elektroaffinität einen für die Komplexbildung sehr wichtigen Faktor erkannt, der sich wenigstens annähernd zahlenmäßig bestimmen läßt, doch kommen daneben zweifellos auch anderweitige Einflüsse in Betracht.

Abegg selbst gibt neuerdings zu, daß neben der Elektroaffinität auch der spezifischen „Atomaffinität" eine wichtige Rolle zukommt. Offenbar haben wir hier mit mehreren konstitutiven Faktoren zu tun, über deren Natur wir noch vollkommen im Dunkeln sind. — Ein derartiger konstitutiver Faktor scheint mir gerade in der Ringbindung vorzuliegen.

In der weiter gegebenen kurzen Übersicht des uns gegenwärtig zur Verfügung stehenden diesbezüglichen Tatsachenmaterials habe ich mich bemüht, Beweise für die Giltigkeit der folgenden Sätze beizubringen, in welchen die Hauptergebnisse dieser Mitteilung zusammengefaßt werden können.[2])

1. Ringförmigen Komplexverbindungen kommt im allgemeinen ein größerer Stabilitätsgrad zu, als den entsprechenden Verbindungen mit offener Kette.

2. Ceteris paribus scheint hierbei eine besonders ausgesprochene Tendenz zur Bildung von fünfgliederigen Ringen zu bestehen, welchen sich meistens auch die sechsgliederigen anschließen.

In erster Linie seien die Komplexverbindungen der Diamine besprochen.

Das Äthylendiamin tritt, wie seit längerer Zeit bekannt, mit Salzen verschiedener Schwermetalle: Ni, Co, Cr, Fe, Pt, Pd, Zn, Cd, Cu zu einer Reihe meistens recht beständiger Komplexverbindungen zusammen, von welchen namentlich die den symmetrischen[3]) und koordinativ gesättigten

---

[1]) Z. anorg. Ch. **20**, 458. Die weitere Literatur vgl. Ber. **36**, 3684; H. Euler, Ber. **36**, 3500; **37**, 1704.

[2]) Wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, sind die beiden Sätze (namentlich der zweite) vorläufig nur für Komplexe als giltig zu betrachten, welche dem Typus der Metallaminverbindungen angehören.

[3]) Der symmetrische Bau des Moleküls scheint in ganz ähnlicher Weise wie bei vielen organischen Verbindungen den Stabilitätsgrad gewisser Komplexverbindungen zu erhöhen. So ist z. B. $[Ni3En]X_2$ be-

Typen $[Me\,3\,En]X_2$ und $[Me\,3\,En]X_3$ angehörigen sich durch ganz besondere Stabilität auszeichnen.

Demgegenüber bilden organische Monoamine nur mit Platin und Palladium verhältnismäßig beständige Komplexe; die entsprechenden Derivate der übrigen Metalle sind sehr wenig stabil oder auch kaum existenzfähig.

Im hohen Grade bemerkenswert erscheint es ferner, daß selbst die Ammoniakverbindungen der eben erwähnten Metalle, welche in der Regel die entsprechenden Aminderivate an Beständigkeit übertreffen, in dieser Hinsicht den Äthylendiaminverbindungen bedeutend nachstehen. An den folgenden Beispielen wird dieses leicht ersichtlich.

Die Triäthylendiamin-Nickelverbindungen $[Ni\,3\,En]X_2$ lösen sich in Wasser mit der ihnen eigenen rötlich violetten Farbe auf und zeigen, auch bei größerer Verdünnung (1000 l), normale Leitfähigkeit und normales kryoskopisches Verhalten ($i = 3$). Ganz anders verhalten sich nun die Ammoniakverbindungen des entsprechenden Typus $[Ni\,6\,NH_3]X_2$. Sie weisen selbst in konzentrierten wäßrigen Lösungen starke Hydrolyse auf, die sich durch deutlichen Ammoniakgeruch verrät; bei einer Verdünnung von 100 l scheidet sich bereits ein reichlicher Niederschlag von Nickelhydroxydul aus.

In ganz ähnlicher Weise verhalten sich gegenüber den entsprechenden Äthylendiaminverbindungen die Ammoniakderivate von Zink, Kadmium, Eisen, Kupfer usw. Auch bei den viel beständigeren Platinverbindungen liegen analoge Verhältnisse vor, und zwar zeigt sich hier die größere Stabilität der Äthylendiaminverbindungen darin, daß ihnen der für die Ammoniak- und Monoaminderivate so charakteristische Übergang von den Tetraminsalzen $[Pt\,4\,a]X_2$ zu den Diaminsalzen $[Pt\,2\,a\,X_2]$ beim Erhitzen für sich oder bei der Einwirkung von Säuren gänzlich fehlt.

Sehr deutlich treten ähnliche Beziehungen auch bei den Kobaltiverbindungen, z. B. beim Vergleich der analogen Körper

---

ständiger, als $[NiEn\,4\,H_2O]X_2$; $[Co\,3\,En]X_3$ und $[Co\,6\,NH_3]X_3$ beständiger, als $[Co\,2\,EnCl_2]X$ bezw. $[Co\,4\,NH_3Cl_2]X$ usw. in ähnlicher Weise wie etwa Benzol und Hexamethylen die partiell hydrierten Benzole an Beständigkeit übertreffen.

der Tetraminreihe $[Co\,4\,NH_3Cl_2]X$ (Praseosalze] und $[Co\,2\,EnCl_2]X$ (Praseo- und Violeosalze) zu Tage.

Bei den Ammoniakverbindungen wird bekanntlich die Farbe, das kryoskopische Verhalten und die elektrische Leitfähigkeit nach dem Auflösen in Wasser binnen wenigen Minuten weitgehend verändert, so daß die Erscheinung gewissermaßen an die Multirotation der Zuckerarten erinnert.

Demgegenüber weisen die isomeren Praseo- und Violeo-Äthylendiaminsalze einen bedeutend größeren Beständigkeitsgrad auf. Allerdings finden auch hier entsprechende Veränderungen in den Lösungen statt, doch verläuft dabei der Hydratationsprozeß viel langsamer, so daß die Veränderung der physikalischen Eigenschaften, namentlich bei niedrigen Temperaturen, erst bei längerer Beobachtung festgestellt werden kann. Diese Verhältnisse lassen sich am besten durch die folgende Tabelle (S. 158) veranschaulichen.

Dem Äthylendiamin vollkommen analog verhalten sich auch andere 1,2-Diamine, und zwar das Propylendiamin, $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-NH_2$, welches nach Werner[1]) und Pfeiffer[2]) die durch ihre Beständigkeit ausgezeichneten Verbindungen $[Ni\,3\,Pn]X_2$, $[Co\,3\,Pn]X_3$ usw. liefert, ferner das von mir, wenn auch nur in vorläufiger Weise, untersuchte Butylendiamin, $CH_3-CH(NH_2)CH(NH_2)-CH_3$, welches die charakteristischen rotvioletten Verbindungen $[Ni\,3\,Bn]X_2$ gibt.

Von besonderer Wichtigkeit sind die von F. Blau beschriebenen Komplexverbindungen des $\alpha,\alpha$-Dipyridyls und des $\alpha,\alpha$-Phenanthrolins[3]), namentlich die außerordentlich beständigen Eisenverbindungen $[Fe''D_3]X_2$ und $[Fe'''D_3]X_3$, ferner die rötlich-violetten Ni-Verbindungen $[NiD_3]X_2$ u. a. m.

Auch die 1,3-Diamine scheinen sich nach meinen eigenen Versuchen[4]) den 1,2-Diaminen, wenigstens in ihrem Verhalten gegenüber Nickelsalzen, anzuschließen.

---

[1]) Z. anorg. Ch. 21, 201.

[2]) Ber. 36, 1063; Ann. Chem. 346, 62. Praseo- und Violeo-Propylendiaminkobaltsalze sind in hiesigem Laboratorium dargestellt worden. Das Praseosalz geht beim bloßen Erhitzen auf 100° in trockenem Zustande ins Violeosalz über.

[3]) Monatsh. f. Chem. 19, 647.

[4]) L. Tschugaeff, Über komplexe Verbindungen organischer Imide. Succinimidnickelderivate. Ber. 39, 3190.

| Substanz | Veränderung von $\mu$ | Temperatur $t$ | Verdünnung in Litern $v$ | Substanz | Veränderung von $\mu$ | Temperatur $t$ | Verdünnung in Litern $v$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\left[Co\begin{matrix}4NH_3\\Cl_2\end{matrix}\right]NO_3$ | Von 103,9 bis 255,5 in 31 Min. | 25° | 256 | $\left[Co\begin{matrix}2En_2\\Cl_2\end{matrix}\right]NO_3$ Praseosalz | Von 96,08 bis 123,42 in 34 Min. | 25° | 125 |
| — | — | — | — | Idem | Kaum merkliche Veränderung während 84 Minuten (51,74—54,81) | 0° | 123,71 |
| — | — | — | — | $\left[Co\begin{matrix}2En\\Cl_2\end{matrix}\right]NO_3$ Violeosalz | Von 96,08 bis 145,48 in 35 Min. | 25° | 125 |
| — | — | — | — | Idem | Kaum merkliche Veränderung während 96 Minuten | 0° | 124,71 |
| — | — | — | — | $\left[Co\begin{matrix}2En\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl$ Praseosalz | Von 94,52 bis 121,48 in 80 Min. | 25° | 125 |
| $\left[Co\begin{matrix}4NH_3\\Cl_2\end{matrix}\right]Br$ | Von 116,6 bis 320,0 in 32 Min. | 25° | 512 | $\left[Co\begin{matrix}2En\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl$ Violeosalz | Von 93,88 bis 139,21 in 34 Min. | 25° | 125 |
| — | — | — | — | Idem | Keine merkliche Veränderung während 54 Minuten (49,68—50,29) | 0° | 124,05 |

[1]) A. Werner u. A. Miolati, Z. physik. Chem. 21, 225.
[2]) A. Werner u. Ch. Herty, Z. physik. Chem. 38, 331.

Betrachten wir nun die Konstitutionsverhältnisse bei den eben erwähnten Komplexverbindungen vom Standpunkte der Koordinationstheorie, so ist unmittelbar ersichtlich, daß wir es hier mit 5- bezw. 6-gliederigen Ringen zu tun haben, wie die folgenden Beispiele zeigen:

$$\begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-NH_2 \end{matrix} \rangle Me$$

N N
Me

$$\begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ CH_2 \\ CH_2-NH_2 \end{matrix} \rangle Me.$$

Die Stabilität der in Frage stehenden Komplexe befindet sich somit in voller Übereinstimmung mit den beiden oben aufgestellten Regeln.

Ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten zeigen dagegen die 1,4- und 1,5-Diamine, welche, falls eine cyklische Verbindung entstehen würde, zur Bildung von 7- bezw. 8-gliederigen Ringen Veranlassung geben müßten. Mit Nickelsalzen zusammengebracht, erzeugt Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin nur einen Niederschlag von Nickelhydroxyd. Zu einer Komplexverbindung gelangt man aber erst, wenn man durch Einführung eines Succinimidrestes die Stabilität des entstehenden Körpers erhöht. Aber auch in diesem Falle erhält man keine normale cyklisch gebaute Verbindung vom Typus des Äthylendiaminkomplexes $[Ni\,3\,En](Sn)_2$, sondern eine amorphe gelbe Monoverbindung $Ni.D.(Sn)_2$, in der höchst wahrscheinlich ein polymerer Körper mit offener Kette vorliegt.[1])

Im Gegensatz zu den 5- und 6-gliederigen Ringen scheint also zur Bildung von 7- und 8-gliederigen keine Tendenz zu bestehen.

Auch die 1,1-Diamine, welche bei Wechselwirkung mit Metallsalzen zur Entstehung von 4-gliederigen Ringen

$$\rangle C \langle \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \rangle Me$$

[1]) A. a. O.

Veranlassung geben würden, scheinen keine einigermaßen beständige Komplexe zu liefern. Wenigstens verliefen sämtliche dahin zielende Versuche, welche in hiesigem Laboratorium (z. B. mit Guanidin und $\alpha$-Amidopyridin) angestellt wurden, vollkommen negativ.

Recht eigentümlich verhält sich das Hydrazin, $N_2H_4$, das einzige (primäre) Diamin, welches in dem Falle zu einem Dreiring führen würde. Nach den Versuchen von Curtius und Schrader[1]) lassen sich Hydrazinnickelverbindungen vom Typus $Ni3N_2H_4X_2$ leicht erhalten. Dieselben zeichnen sich jedoch durch vollkommene Unlöslichkeit aus und zeigen keine deutliche Kristallform. Auch stimmen die Analysen nicht ganz scharf genug auf die obige Formel. Es läßt sich deshalb die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, daß hier vielleicht polymere Verbindungen vorliegen. Ähnliches läßt sich auch über die soeben von H. Franzen und O. v. Mayer[2]) beschriebenen Kobaltohydrazinsalze sagen. Diese Verbindungen gehören zwei verschiedenen Typen an: $Co(N_2H_4)_2X_2$ und $Co(N_2H_4)_3X_3$. Sie sind unlöslich in Wasser und namentlich in feuchtem Zustande leicht zersetzlich.[3])

Den Diaminen schließen sich in ihrem Verhalten zur Komplexbildung eine Reihe basischer Verbindungen an, die als aus den Diaminen durch teilweisen Ersatz der Aminoreste durch andere aktive Gruppen entstanden gedacht werden können.

Auch diese Verbindungen, von welchen in erster Linie die Amidine und die Amidoxime zu nennen sind, stehen in ihrem Verhalten gegenüber Komplexbildung mit unseren beiden Sätzen vollkommen in Einklang. Nur solche Amidine und Amidoxime sind zur Bildung beständiger und charakteristischer Komplexe befähigt, welche die beiden aktiven

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 343.

[2]) Ber. 39, 3377.

[3]) Daß die Co-Hydrazinverbindungen aus den beständigsten Kobaltiaken (z. B. Luteosalzen) mit $N_2H_4$ entstehen, läßt sich wohl durch die starke reduzierende Wirkung des Hydrazins erklären. — Von Interesse erscheint ferner, daß die einzige beständige Kobaltohydrazinverbindung $CoC_2O_4(N_2H_4)_2$ ein Oxalatoderivat ist und den obigen Entwickelungen gemäß deshalb als cyklische angesprochen werden muß.

Substituenten ($NH_2$, NOH usw.) in 1,2- oder 1,3-Stellungen enthalten und den obigen Entwickelungen gemäß zur Bildung von 5- und 6-gliederigen Ringen Veranlassung geben können. Z. B.:

NH=C—NH₂ [1]
NH
NH=C—NH₂

R—C=NOH [2]
R—CH—NH₂

NH=C—NH₂ [3]
NH
CO—NH₂

CH [4]
HC CH
HC C—C—R.
N NOH

In dieselbe Gruppe gehören auch Verbindungen, wie Nitrosoguanidin[4]) und Amidoguanidin. Von letzteren sind Kupferderivate, von der Zusammensetzung $(CN_4H_6)_2CuX_2$) beschrieben worden.[5]) Vor kurzem[6]) habe ich noch eine charakteristische ziegelrote Nickelverbindung $(CN_4H_6)_2NiCl_2$ dargestellt, für welche ich die Konstitutionsformel

$$\left[\begin{array}{c}NH{=}C{-}NH_2\\ \quad|\\ \quad NH{-}NH_2\end{array}\!\!>Ni<\!\!\begin{array}{c}NH_2{-}C{=}NH\\ \quad|\\ NH_2{-}NH\end{array}\right]Cl_2$$

mit zwei 5-gliederigen Ringen für wahrscheinlich halte.

Auch die zahlreichen Verbindungen, welche die sogenannte Biuretreaktion[7]) geben, treten wohl mit Cu- und Ni-Salzen zu ringförmigen Komplexen zusammen:

$$\begin{array}{c}CO{-}NH_2\\ |\\ CO{-}NH_2\end{array}\!\!>Me \qquad NH\!\!<\!\!\begin{array}{c}CO{-}NH_2\\ \\ CO{-}NH_2\end{array}\!\!>Me.$$

[1]) Monatsh. 4, 388, 395, 815; 9, 227.

[2]) Nach den Versuchen von Jacob Surenjanz.

[3]) Ber. 26, 1587 (Bamberger); 39, 3356 (Grossmann).

[4]) L. Tschugaeff, Ber. 39, 3382.

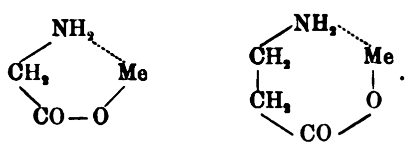
[5]) Ann. Chem. 270, 22.

[6]) L. Tschugaeff, Untersuchungen über Komplexverbindungen, S. 135.

[7]) Über das Wesen der Biuretreaktion soll demnächst in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Von diesem Standpunkte aus erscheint es wohl verständlich, weshalb gemäß der von H. Schiff[1]) gegebenen Regel gerade diejenigen amidartigen Verbindungen die Biuretreaktion zeigen, welche die Amidgruppen in 1,2- oder 1,3-Stellung enthalten, nicht aber Verbindungen, wie Harnstoff, Bernsteinsäureamid usw.

Die Aminosäuren bieten uns eine weitere Möglichkeit, unsere Schlußfolgerungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die entsprechenden recht charakteristischen[2]) und namentlich gegenüber Alkalien beständigen Kupfer- und Nickelverbindungen sind nur für die $\alpha$- und $\beta$-Säuren bekannt, nicht dagegen für die $\gamma$-Säuren.[3]) Nun ist aber recht wahrscheinlich, daß bei der Bildung von derartigen salzähnlichen Komplexen die beiden Gruppen: $NH_2$ und COOH sich gleichzeitig unter Ringbildung beteiligen:




Auch hier scheinen also die 5- und 6-gliederigen Ringe die beständigsten zu sein.

Sehr lehrreiche Verhältnisse liegen bei den Komplexverbindungen der Dioxime vor. Die charakteristischen und beständigen Dioximine[4]) von Nickel, Cobalt, Platin, Palladium und Eisen, z. B.

$$[Ni(D_2H_2)],\ [Co2NH_3D_2H_2]Cl,\ [CoNH_3ClD_2H_2],\ [PtD_2H_2],\ [Fe2PyD_2H_2]\ \text{usw.},$$

leiten sich ausschließlich von $\alpha$(1,2)-Dioximen ab, und enthalten dementsprechend höchst wahrscheinlich 5- oder 6-gliederige Ringe. 1,3-Dioxime geben viel weniger beständige und zwar

---

[1]) Ann. Chem. 299, 236.

[2]) Vergl. in Beilsteins Handbuche; ferner Bruni u. Fornara, Chem. C. Bl. 1904, II, 824.

[3]) Vergl. J. P. Schimkoff, Dissert., Moskau 1906, S. 14.

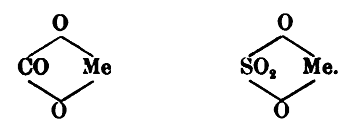
[4]) Z. anorg. Chem. 46, 144; Ber. 39, 2692. Ferner meine oben zitierte Schrift über Komplexverbindungen.

nach einem anderen Typus gebaute Verbindungen und die 1,4-Dioxime sind kaum zur Komplexbildung befähigt, indem sie sich in dieser Hinsicht den gewöhnlichen Monoximen vollkommen anschließen.

Im vorstehenden haben wir nur solche Komplexverbindungen in Betracht gezogen, welche stickstoffhaltige Ringe enthalten. Es erübrigt sich noch, Komplexe mit stickstofffreien Ringen mit einigen Worten zu besprechen.

Auch hier sind viele Tatsachen bekannt, welche für die Richtigkeit der von uns aufgestellten Regeln zu sprechen scheinen. Zwei Verbindungsreihen müssen hier besonders hervorgehoben werden, und zwar in erster Linie die zahlreichen und meistens sehr beständigen Oxalsäurederivate von Co, Cr, Pt, Ce, U und vielen anderen Metallen. In diesen Verbindungen ist der Oxalatorest $C_2O_4$ als mit dem Metallatom zu einem 5-gliedrigen Ringe verbunden zu denken. Entsprechende Verbindungen der homologen Glieder der Oxalsäurereihe sind hingegen kaum bekannt.[1])

Allerdings sind auch ziemlich beständige Carbonato-, Sulfato- und Sulfito-Verbindungen beschrieben worden, welche wahrscheinlich 4-gliederige Ringe enthalten:




Ihrer cyklischen Natur entsprechend, sind sie stabiler, als die entsprechenden Verbindungen, in welchen die Reste $CO_3$, $SO_4$, $SO_3$ durch je zwei Chlor- oder Bromatome ersetzt sind, doch scheint ihnen durchweg ein geringerer Beständigkeitsgrad, als den entsprechenden Oxalatoverbindungen zuzukommen. Dieser Gegenstand bedarf natürlich dringend näherer experimenteller Prüfung. Auch bei den Oxysäuren

[1]) Vielleicht liegen derartige Verbindungen in einigen von A. Mandl (Z. anorg. Ch. 37, 252) kürzlich beschriebenen Zirkonderivaten vor, doch läßt sich über ihre Konstitution und ihren Beständigkeitsgrad vorläufig nicht viel aussagen.

haben wir zahlreiche Beispiele von beständigen Komplexverbindungen, für welche die Annahme einer ringförmigen Konstitution wahrscheinlich erscheint, und zwar sind derartige Verbindungen fast ausschließlich für die $\alpha$-Oxysäuren bekannt, bei denen gerade die Bildung von 5-gliederigen Ringen

```
        O                     O—Me
      /   \             CH<      |
R—CH       Me             |  CO—O
      \   /             CH₂—COOH
      CO—O
```

möglich erscheint.

Derartige Komplexe, die sich von den verschiedenartigsten Metallen und sogar Metalloiden (Cu, Ni, Co, As, Sb, P, Mo, W, U, B usw.) ableiten, sind bereits vor mehreren Jahren von J. H. van't Hoff[1]) als cyklische angesprochen worden.

Dieser Forscher betrachtet nämlich die Entstehung derartiger Ringe als die eigentliche Ursache der bereits von Biot, Gernez, Walden, Grossmann u. a.[2]) beobachteten bedeutenden Steigerung des optischen Drehungsvermögens von schwach aktiven $\alpha$-Oxysäuren und anderen ähnlichen Verbindungen durch Zusatz von Borax, Antimonsalzen, Molybdän- und Wolframsäure, Uranylsalzen usw.

Eine Drehungssteigerung von ganz ähnlicher Art[3]) wird auch bei mehrwertigen Alkoholen, sowie bei Ketosen, Aldosen und Polysacchariden durch Hinzufügen von den eben erwähnten Metallsalzen bewirkt und dürfte aus Analogiegründen ebenfalls auf die Bildung cyklischer Komplexverbindungen zurückzuführen sein. Von besonderem Interesse erschein in dieser Hinsicht die von A. Mandl[4]) gemachte Beobachtung, daß den 1,2-hydroxylierten Körpern (Alkoholnn, Phenolen) eine Sonderstellung zukommt in bezug auf ihre Fähigkeit, mit Zirkonsalzen

---

[1]) J. H. van't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1894, S. 113; A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 139 u. ff.

[2]) Vergl. die bezügliche Literatur in dem Landoltschen Werke: Das optische Drehungsvermögen, II. Aufl, 1898. Die weitere Literatur findet sich hauptsächlich in den Ber. der D. chem. Ges. 1900—1906.

[3]) Vergl. z. B. Grossmann, Ber. 38, 1711.

[4]) Z. anorg. Ch. 37, 252.

Komplexverbindungen einzugehen. Diese Fähigkeit geht z. B. aromatischen Hydroxylverbindungen der meta- und para-Reihen vollständig ab und ist nur für die ortho-Reihe charakteristisch.

Einen analogen Fall haben wir wohl auch in den farbigen Ferri- und Uranyl-Verbindungen der aromatischen Orthooxysäuren, welche namentlich in der letzten Zeit von A. Hantzsch[1]) und seinen Mitarbeitern studiert worden sind.

Von anderen Sauerstoffverbindungen, welche ähnliche Verhältnisse aufzuweisen scheinen, seien noch die 1,3-Diketone, vor allem aber das Acetylaceton erwähnt, von welchem sich die charakteristischen und sehr beständigen Metallverbindungen[2]) $Cr(Ac)_3$, $Al(Ac)_3$, $Fe(Ac)_3$, $Co(Ac)_3$, $Th(Ac)_4Si(Ac)_3Cl$ usw. ableiten. Nun hat vor kurzem A. Werner[3]) gelegentlich seiner Untersuchung über die Platinverbindungen des Acetylacetons die Vermutung ausgesprochen, daß in diesen Verbindungen die folgende cyklische Atomgruppe[4]) vorhanden sein könnte:

$$\mathrm{Pt}\begin{matrix} \diagup \mathrm{O}-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}\diagdown \\ \diagdown \mathrm{O}=\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}\diagup \end{matrix}\mathrm{CH.}$$

Ähnliche Betrachtungen dürften aber auch für die Acetylacetonkomplexe der übrigen Metalle gültig sein, und wir hätten dann für die Ausnahmestellung, welche das Acetylaceton (und überhaupt die 1,3-Diketone) gegenüber anderen Mono- und Diketonen einnimmt, eine plausible Erklärung.

---

[1]) Ann. Chem. **323**, 1.

[2]) Vgl. Beilsteins Lehrbuch; ferner Urbain, Compt. rend. **124**, 618; Biltz u. Clinck, Z. anorg. Ch. **40**, 218; Dilthey, Ber. **36**, 923, 1955, 3207.

[3]) Ber. **34**, 2584.

[4]) Diese Metallverbindungen des Acetylacetons scheinen in mancher Hinsicht (große Beständigkeit, Flüchtigkeit) mit den Dioximinen analoge Verhältnisse aufzuweisen. Es erscheint allerdings sehr bemerkenswert, daß die $\alpha$-Dioxime, im Gegensatz zum Acetylaceton, keine einigermaßen beständigen Chrom- und Aluminiumverbindungen bilden; doch scheint dieser Umstand in der bekannten großen Affinität von Al und Cr zum Sauerstoff und in der viel geringeren Affinität dieser Metalle zum Stickstoff seine Erklärung zu finden.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch gewissen Schwefelverbindungen die Eigenschaft zukommt, beständige Komplexverbindungen mit Metallsalzen einzugehen, in welchen die Gegenwart cyklischer Bindungen recht wahrscheinlich ist.

Nach einigen im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen, über die demnächst berichtet werden soll, bilden sich derartige Komplexe beim Zusammenbringen von zweiwertigen 1,2-Disulfiden R—S—$CH_2$—$CH_2$—S—R mit Cu-, Ni-, Pt- und Pd-Salzen in alkoholischer oder wässerig-akoholischer Lösung, und zwar hat sich gezeigt, daß diese Verbindungen den entsprechenden Derivaten der einwertigen Sulfide $R_2S$ an Beständigkeit entschieden überlegen sind. Wir nehmen für die betreffenden Körper cyklische Struktur an, indem wir voraussetzen, daß die beiden Schwefelatome des betreffenden Disulfimoleküls mit dem Metallatom in unmittelbare Verbindung treten:

```
          R
         /
CH₂—S
|       \
|        >Me.
|       /
CH₂—S
         \
          R
```

---

Aus obiger Zusammenstellung läßt sich der allgemeine Schluß ziehen, daß die von uns aufgestellten Regeln im großen und ganzen durch das vorliegende Tatsachenmaterial bestätigt werden, und zwar in erster Linie für die Metalle der VIII. Gruppe des periodischen Systems.

Die Gegenwart cyklischer Bindungen scheint auf den Beständigkeitsgrad von Komplexverbindungen einen ähnlichen Einfluß auszuüben, wie ein solcher auf dem Gebiete der organischen Chemie schon vor längerer Zeit festgestellt worden ist. Hierbei darf nicht außer acht gelassen werden, daß wir in unserer Zusammenstellung fast ausschließlich nur solche Komplexverbindungen berücksichtigt haben, welche unter Mitwirkung organischer Moleküle (Amine, Oxime usw.) entstehen. Die eigentliche Ursache der von uns betonten Regelmäßigkeiten

dürfte deshalb von derselben oder von ähnlicher Natur sein, wie bei den cyklischen Verbindungen der organischen Chemie. Vielleicht haben wir hier mit einer Erweiterung der bekannten von Baeyerschen Regel zu tun, die sich mutatis mutandis auch für diejenigen Ringverbindungen als gültig erweist, welche nach unseren geläufigen Ansichten meistens unter Betätigung von Neben- oder Komplex-Valenzen aus ihren Komponenten entstehen.

Für die Richtigkeit einer solchen Auffassungsweise scheint u. a. der Umstand zu sprechen, daß die Konfiguration der $\alpha$-Dioxime einen ganz ähnlichen Einfluß auf ihre Fähigkeit zur Komplexbildung auszuüben vermag, wie solches in zahlreichen Fällen bei organischen Verbindungen zutrifft; ferner die von mir gemachte Beobachtung[1]), daß dem Piperazin

NH
$CH_2$ $CH_2$
$CH_2$ $CH_2$
NH

die Fähigkeit zur Bildung typischer Nickelverbindungen mit ringförmiger Struktur im Gegensatz zu anderen 1,2-Diaminen abgeht. Auch der Beobachtung von F. Blau sei an dieser Stelle gedacht, welcher in seiner bereits oben zitierten schönen Arbeit festgestellt hat, daß nur das $\alpha\alpha$-Dipyridyl,

N N ,

nicht dagegen das $\alpha\beta$-Isomere

N N

zur Bildung der charakteristischen Eisenverbindungen befähigt ist.

---

[1]) Vergl. hierzu auch die oben zitierten Angaben von Mandl über gewisse Komplexverbindungen des Zirkoniums.

Da sich die 1,3-Diamine und ähnliche Verbindungen in bezug auf Komplexbildung den 1,2-Diaminen anschließen, so dürfte hier (ebenso wie beim Piperazin) die Ursache des abweichenden Verhaltens der $\alpha\beta$-Verbindung, nicht etwa wie Blau angenommen hatte, in der gegenseitigen Lage der beiden reaktiven Gruppen liegen, sondern vielmehr in den allgemeinen Konfigurationsverhältnissen des gesamten Moleküls.

Ich bin gegenwärtig mit meinen Mitarbeitern damit beschäftigt, den Einfluß der Ringbildung bei Komplexverbindungen verschiedener Art auf ihren Beständigkeitsgrad weiter zu verfolgen und an der Hand von quantitativen Messungen näher zu präzisieren.

Moskau, im November 1906.

# Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren;

von

**B. Holmberg.**

(Mitteilung II.)

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich über einige Säuren berichtet, die als Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit Alkoholsäuren aufgefaßt werden können. Die einfachste schwefelfreie Säure dieser Klasse ist die Carbonglykolsäure[2]) $HOCOCH_2O.CO.OH$. Durch Ersatz von Sauerstoff in dem Kohlensäurerest durch Schwefel kommt man zu einer Trithiocarbonglykolsäure, zu drei Monothio- sowie drei Dithiocarbonglykolsäuren. Diese Säuren sind in freier Form nicht beständig, aber Salze von einer Di- und von der Trithiocarbonglykolsäure werden im folgenden beschrieben. Wird auch das zweite Wasserstoffatom der Kohlensäure gegen ein Alkoholradikal oder einen Glykolsäurerest ausgetauscht, so kommt man zu einer großen Zahl von verwandten Substanzen.

Um diese Estersäuren darzustellen, kann man Methoden verwenden, die völlig analog denen sind, die zur Bildung von den Estern der einfachen Thiokohlensäuren führen: Addition von Schwefelkohlenstoff zu Glykol- oder Thioglykolsäure in alkalischer Lösung, Umsatz zwischen den so erhaltenen Monoglykolsäurederivaten mit Haloïdäthern oder mit Salzen oder Estern von halogensubstituierten Säuren; Oxydation von Säuren mit höherem Schwefelgehalt, wobei Schwefel gegen Sauerstoff vertauscht wird; Umsatz zwischen Chloriden der Kohlensäure oder der Thiokohlensäuren mit Alkohol- oder Merkaptansäuren, und schließlich Zersetzungen von anderen verwandten Körpern. Bisweilen können mehrere Methoden bei der Darstellung einer

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 264.

[2]) Der Äthylester dieser Säure ist von Heintz, Ann. Chem. 154, 257—270, dargestellt worden.

Säure verwendet werden, wobei natürlich der Weg gewählt wird, der am bequemsten ist.

Die Nomenklatur dieser Substanzen ist natürlich davon abhängig, wie man die entsprechenden einfachen Kohlensäurederivate bezeichnet. Auf diesem Gebiete aber sind die Benennungsweisen beinahe gleich viele wie die Gelehrten, welche mit diesen Verbindungen gearbeitet haben. In meiner ersten Abhandlung habe ich eine Nomenklatur verwendet, die zuerst von Wurtz vorgeschlagen worden ist. Nach dieser bezeichnet man ein Schwefelatom, das an Kohlenstoff doppelt gebunden ist, mit dem Präfix „Sulf" oder „Sulfo", und „Thio" bedeutet, daß Hydroxylsauerstoff gegen Schwefel vertauscht ist. Diese Nomenklatur ist von einigen Lehrbüchern aufgenommen, aber sie wird selten konsequent in Originalabhandlungen befolgt. Gewöhnlich ist sie ausreichend, um die meisten der einfachen Thiokohlensäureverbindungen zu benennen, aber sie hat mehrere Übelstände. So bezeichnet z. B. „Sulfo" auch die Gruppe $-SO_2OH$, und es wird schließlich auch bei dieser Nomenklatur unmöglich, Buchstaben oder Ziffern zu vermeiden, um isomere Substanzen zu benennen: Thiocarbonglykolsäure z. B. kann nicht nur die Säure $HOCOCH_2O.CO.SH$, sondern auch $HOCOCH_2S.CO.OH$ bedeuten. Im folgenden werde ich dafür folgerecht die Bezeichnung „Sulf" in diesem Sinn vermeiden. Da es jedenfalls notwendig ist, Buchstaben zu Hilfe zu nehmen, bezeichne ich an einem Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Schwefel mit „$\Delta$-Thio-", wenn ein besonderes Zeichen dafür notwendig ist. Um an Kohlenstoff einfach gebundenen Schwefel zu bezeichnen, gebrauche ich fortwährend „Thio"-, aber wenn die Deutlichkeit es erfordert, gibt ein Buchstabe $\alpha$ oder $\beta$ den Platz des Schwefels an. Die Säure $C_2H_5S.CS.OCH_2COOH$ heißt also Äthyl-$\alpha\Delta$-dithiocarbonglykolsäure, die Säure $C_2H_5O.CS.SCH_2COOH$ Äthyl-$\Delta\beta$-dithiocarbonglykolsäure und die dritte $C_2H_5S.CO.SCH_2COOH$ Äthyldithiocarbonglykolsäure. In den zweibasischen Säuren, wo nur das eine von den Wasserstoffatomen der Kohlensäure durch einen Glykolsäurerest ersetzt ist, bezeichne ich das an Wasserstoff oder Metall gebundene Schwefelatom mit $\alpha$. Also $\alpha$-Thiocarbonglykolsäure = $HOCOCH_2O.CO.SH$, $\beta$-Thiocarbonglykolsäure = $HOCOCH_2S.CO.OH$. Wenn nicht Zweideutig-

keit entstehen kann, so verwende ich kürzere Namen, z. B. Xanthogen — für den Rest R.O.CS.S —, Trithiocarbon- für Kohlensäurederivate, bei denen alle drei Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind.

Gemäß dieser Nomenklatur heißen die vorher beschriebenen Säuren:

Äthyl-$\Delta\beta$-dithiocarbonglykolsäure, Äthylxanthogenessigsäure:
$HOCOCH_2S.CS.OC_2H_5$.

Methyl-$\Delta\beta$-dithiocarbonglykolsäure, Methylxanthogenessigsäure:
$HOCOCH_2S.CS.OCH_3$.

Äthyl-$\Delta\beta$-dithiocarbon-$\alpha$-milchsäure, Äthylxanthogen-$\alpha$-propionsäure:
$HOCOCH(CH_3)S.CS.OC_2H_5$.

Äthyl-$\Delta\beta$-dithiocarbon-$\beta$-milchsäure, Äthylxanthogen-$\beta$-propionsäure:
$HOCOCH_2CH_2S.CS.OC_2H_5$.

Trithiocarbondiglykolsäure: $(HOCOCH_2S)_2 : CS$.

Dithiocarbondiglykolsäure: $(HOCOCH_2S)_2 : CO$.

$\alpha\Delta$-Dithiocarbondiglykolsäure: $HOCOCH_2S.CS.OCH_2COOH$.

Das über diese Säuren schon von mir Mitgeteilte wünsche ich noch etwas zu vervollständigen, nämlich durch die Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens der Di- und Trithiocarbondiglykolsäuren. Die $\alpha\Delta$-Dithiocarbondiglykolsäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasserlösung zersetzt, so daß es nicht möglich ist, Messungen bei dieser Säure zu machen. — Bei den in dieser Abhandlung angeführten Bestimmungen ist die Konstanz in den Affinitätskoëffizienten nicht ganz gut, aber da von einander völlig unabhängige Messungen übereinstimmende Resultate ergeben, ist nichts anderes dabei zu tun, als einen Hinweis auf den Parallelismus zwischen Beständigkeit und Konstanz in $K$ zu geben. — Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie bei der Xanthogenessigsäure.[1])

## Dithiocarbondiglykolsäure.

$\mu_\infty = 378.$

| $v$ | $\mu$ | 100 m | $K$ |
|---|---|---|---|
| 16,06 | 53,99 | 14,3 | 0,149 |
| 32,20 | 75,50 | 20,0 | 155 |
| 64,73 | 103,5 | 27,4 | 159 |
| 130,5 | 138,0 | 36,5 | 160 |

[1]) Holmberg, a. a. O. S. 268.

| $v$ | $\mu$ | 100 m | $K$ |
|---|---|---|---|
| 263,7 | 182,0 | 48,1 | 0,169 |
| 534,2 | 238,4 | 63,1 | 202 |
| 1085 | 301,1 | 79,6 | 286 |

Als Mittelwert der vier ersten Werte erhält man

$$K = 0{,}156.$$

Eine Serie, die drei Jahre später als die angeführte gemacht wurde, ergab mit dieser völlig übereinstimmende Zahlen.

### Trithiocarbondiglykolsäure.[1]

$$\mu_\infty = 378.$$

| $v$ | $\mu$ | 100 m | $K$ |
|---|---|---|---|
| 83,8 | 138,4 | 36,6 | 0,252 |
| 167,4 | 182,6 | 48,3 | 270 |
| 333,7 | 238,0 | 63,0 | 321 |
| 664,5 | 304,8 | 80,6 | 504 |
| 100,1 | 150,1 | 39,7 | 261 |
| 199,9 | 198,4 | 52,5 | 290 |
| 398,6 | 256,3 | 67,8 | 358 |
| 100 | 148,9 | 39,4 | 256 |
| 200 | 197,5 | 52,2 | 285 |
| 400 | 258,7 | 68,4 | 370 |

$$K = 0{,}26.$$

Inzwischen habe ich auch einige andere Thiocarbonglykolsäuren dargestellt und untersucht, worüber hier ein kurzer Bericht gegeben werden wird als Auszug aus dem schwedischen Originale.[2]

Ich habe versucht, die einfachsten Thiocarbonglykolsäuren zu erhalten durch Addition von Kohlensäure, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff zu Glykol- und Thioglykolsäure in wäßrigen und alkoholischen Alkalilösungen. Hierbei zeigte es sich, daß nur Schwefelkohlenstoff addiert wird unter Bildung von Salzen der $\alpha\Delta$-Dithiocarbonglykolsäure und der Trithiocarbonglykolsäure.

---

[1]) Wegen eines Versehens sind die im Schwedischen mitgeteilten Zahlen bei dieser und den zwei folgenden Säuren etwas zu klein.

[2]) Holmberg: Om tiokarbonglykolsyror, Dissertation, Lund 1906.

## Glykolsäure und Schwefelkohlenstoff.

7,6 g (= 1/10 Mol) Glykolsäure und 11,2 g (= 2/10 Mol) Kaliumhydroxyd werden in 40 g Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit 7,6 g (= 1/10 Mol) Schwefelkohlenstoff geschüttelt, wobei dieser sich allmählich löst. Die jetzt gelbe Lösung enthält *αΔ*-dithiocarbonglykolsaures Kali, $KOCOCH_2O.CS.SK$, denn wenn sie mit Äthylbromid geschüttelt wird, erhält man ein Salz der Äthyl-*αΔ*-dithiocarbonglykolsäure neben Bromkalium (siehe unten), und durch Umsatz mit Chloracetat erhält man die früher[1]) beschriebene *αΔ*-Dithiocarbondiglykolsäure. Wird die Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich das Salz in rötlicher, schleimiger, konzentrierter Wasserlösung ab. Im Exsikkator wird diese Lösung immer dickflüssiger, und schließlich kristallisiert das Salz in gelben Krusten aus. Es ist hygroskopisch und wird an der Luft durch Oxydation zersetzt; daher habe ich mir nicht viel Mühe gemacht, um das Salz in analysenreiner Form zu isolieren. Beim Ansäuern gibt eine Lösung des Salzes ein gelbes Öl, das sogleich in die Komponenten, Glykolsäure und Schwefelkohlenstoff, zerfällt. Mit Kupfersulfat gibt das Salz eine hellbraune Fällung, die allmählich dunkler wird. Mit Bleiacetat gibt es eine karmoisinrote Fällung, die sich sehr schnell in eine gelbe, feinkörnige Substanz umwandelt. Diese wird abgesaugt, was leicht vor sich geht, mit etwas Wasser und danach mit Alkohol und Äther gewaschen und so im Exsikkator getrocknet. Wie die Analyse zeigt, ist die erhaltene Substanz das Bleisalz der *αΔ*-Dithiocarbonglykolsäure.

0,3274 g Substanz gaben 0,2824 g $PbSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pb | 57,96 | 58,90 %. |

Das Salz zerfällt in Berührung mit Wasser langsam unter Bildung von schwarzen, übelriechenden Zersetzungsprodukten. Von verdünnten Säuren, am leichtesten von Salpetersäure, wird es schneller zersetzt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 291.

### Äthyl-$\alpha\Delta$-Dithiocarbonglykolsäure.

Wie bereits oben gesagt, erhält man ein Salz von dieser Säure durch Umsetzung zwischen $\alpha\Delta$-dithiocarbonylglykolsaurem Alkali und Äthylbromid. 7,6 g Glykolsäure (= $^1/_{10}$ Mol) werden in 50 g Wasser gelöst und mit 11,2 g (= $^2/_{10}$ Mol) Kaliumhydroxyd versetzt. Diese Lösung wird so lange mit 7,6 g (= $^1/_{10}$ Mol) Schwefelkohlenstoff geschüttelt, bis dieser sich gelöst hat, was bei energischem Schütteln in 24 Stunden von statten geht. Danach werden 11 g (= $^1/_{10}$ Mol) Äthylbromid zugesetzt, und das Gemisch wird von neuem etwa 12 Stunden lang geschüttelt. Zum größten Teil setzt sich dabei das Äthylbromid mit dem gebildeten Salz der $\alpha\Delta$-Dithiocarbonglykolsäure um unter Bildung von Bromkalium und dem Salz der Äthyl-$\alpha\Delta$-dithiocarbonglykolsäure. Zu gleicher Zeit findet indessen eine Zersetzung dieses Salzes statt unter Abscheidung von einer ziemlich geringen Menge eines gelben Öls. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, wonach die Lösung mit Schwefelsäure sauer gemacht wird. Dabei fällt die Äthyl-$\alpha\Delta$-dithiocarbonglykolsäure als schwach gelblich gefärbtes Öl aus, das sogleich von selbst kristallisiert. Ausbeute im besten Fall 11 g, berechnet 18 g. — Das mit Äther aufgenommene Öl enthält mehrere Substanzen. Beim Abdestillieren des Äthers verflüchtigt sich auch etwas unabsorbierter Schwefelkohlenstoff und Äthylbromid, wonach die Temperatur rasch bis auf 238°—245° steigt. Innerhalb dieser Temperaturgrenzen destilliert der größte Teil des Rückstands, wonach ein schwerflüchtiger Rest zurückbleibt, der nicht bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung zu destillieren ist. Der Trithiokohlensäureäthylester siedet bei 241°; ich habe jedoch nicht Material genug für eine nähere Identifizierung zur Verfügung gehabt. — Die bei der Umsetzung erhaltene Lösung von äthyl-$\alpha$-$\Delta$-dithiocarbonglykolsaurem Kali ist bei gewöhnlicher Temperatur übersättigt, so daß es nicht selten vorkommt, daß dieses Salz beim Gießen der Lösung aus einem Gefäß in ein anderes oder bei der Ätherextraktion auskristallisiert. Man setzt dabei nur etwas mehr Wasser zu und das Salz löst sich wieder. Wenn man bei der Reaktion weniger als 50 g Wasser verwendet, so kristallisiert das Salz

lange bevor das Äthylbromid verbraucht ist, wodurch das Schütteln wenig effektiv und die Ausbeute schlechter wird. Das Salz scheidet sich nämlich in dünnen und sehr voluminösen Blättern aus, die das Gemisch in einen dicken Brei umwandeln.

Die in dieser Weise erhaltene Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber die Löslichkeit steigt rasch mit der Temperatur, so daß sie sich daraus sehr leicht umkristallisieren läßt. Man erhält sie in langen, seideglänzenden Nadeln von einer sehr schwach gelblichen Farbe. Sie ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 77°—78°.

0,2920 g Substanz gaben 0,3538 g $CO_2$ und 0,1209 g $H_2O$.
0,1855 g Substanz gaben 0,4845 g $BaSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 33,30 | 33,05 % |
| H | 4,47 | 4,63 „ |
| S | 35,58 | 35,86 „. |

Molekulargewichtsbestimmungen in Essigsäure:

Essigsäure 10,88 g — Substanz 0,2080 g — Depression 0,437°.
Mol.-Gew. gefunden 171 — Ber. 180,2.
„ 10,88 g — Substanz 0,3019 g — Depression 0,645°.
Mol.-Gew. gefunden 168 — Ber. 180,2.

Beim Titrieren mit 0,1140 n-Natronlauge verbrauchten:

0,3554 g Subst.: 17,37 ccm Alkali. — Äquiv.-Gew. gef. 179,5. — Ber. 180,2.
0,2431 g „ 11,91 „ „ „ „ „ 179,1. „ „

Löslichkeitsbestimmungen in Wasser, Alkali 0,1140 n-Natronlauge:

| Temp. | Lösung | Alkali | g Säure im Lit. | Normalität |
|---|---|---|---|---|
| 15,0° | 25,0 ccm | 5,85 | 4,81 | 0,0267 |
| 15,0° | „ | 5,84 | 4,80 | 0,0266 |
| 20,0° | „ | 7,03 | 5,78 | 0,0321 |
| 20,0° | „ | 7,05 | 5,79 | 0,0322 |

Leitvermögen für Elektrizität, $\mu_\infty = 378$:

| $v$ | $\mu$ | 100 m | $K$ |
|---|---|---|---|
| 32,60 | 87,94 | 23,3 | 0,217 |
| 65,11 | 117,0 | 30,9 | 212 |
| 129,8 | 152,5 | 40,3 | 210 |
| 258,4 | 194,0 | 51,3 | 209 |
| 513,8 | 240,6 | 63,6 | 216 |

Nachdem die Säure noch zweimal umkristallisiert worden war, wurde erhalten:

| $v$ | $\mu$ | 100 m | $K$ |
|---|---|---|---|
| 39,78 | 95,48 | 25,3 | 0,215 |
| 79,44 | 126,8 | 33,5 | 212 |
| 158,4 | 163,7 | 43,3 | 209 |
| 315,5 | 206,7 | 54,7 | 209 |
| (627,2 | 257,8 | 68,2 | 233) |

$K = 0,212$.

Das Kaliumsalz, $KOCOCH_2O.CS.SC_2H_5 + H_2O$, scheidet sich, wie schon oben gesagt, bei der Synthese der Säure ab, wenn man eine hinreichend konzentrierte Lösung verwendet. Es wird dabei in seideglänzenden, dünnen Blättern erhalten, die etwas gelblich gefärbt sind, wahrscheinlich durch eine unbedeutende Verunreinigung. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und wird nicht verändert durch die Luft.

0,2383 g Salz gaben 0,0886 g $K_2SO_4$.
0,2557 g Salz gaben über Phosphorsäureanhydrid 0,0200 g $H_2O$ ab.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| K | 16,58 | 16,70 % |
| $H_2O$ | 7,63 | 7,82 „. |

Das Natriumsalz, $NaOCOCH_2O.CS.SC_2H_5 + 3H_2O$, wurde durch Neutralisierung der Säure mit Soda dargestellt. Es kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in sehr dünnen, zentimeterlangen, farblosen Blättern. An der Luft ist es beständig und stimmt in seiner Löslichkeit mit dem Kaliumsalz überein.

0,2563 g Salz gaben 0,0715 g $Na_2SO_4$.
0,2358 g Salz gaben über Phosphorsäureanhydrid 0,0501 g $H_2O$ ab.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Na | 9,00 | 9,05 % |
| $H_2O$ | 21,10 | 21,01 „. |

Das Baryumsalz, $Ba(OCOCH_2O.CS.SC_2H_5)_2 + 2H_2O$, wurde durch Neutralisieren der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und kristallisiert daraus in haarfeinen, glänzenden Nadeln.

0,2791 g Salz gaben 0,1230 g $BaSO_4$.
0,2210 g Salz gaben bei der Verbrennung 0,0674 g $H_2O$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ba | 25,85 | 25,94 % |
| H | 3,41 | 3,41 „. |

## Zersetzungen der Säure.

Von alkoholischem Kali wird die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzt. 7,5 g Säure wurden in etwas absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 25 g absolutem Alkohol versetzt. Dabei fiel zuerst das Kaliumsalz der Säure als weißes Kristallpulver aus. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur zwei Tage lang sich selbst überlassen. Das zuerst ausgeschiedene Salz war dann wieder in Lösung gegangen, aber anstatt seiner war allmählich eine Menge von kleinen feinen Nadeln auskristallisiert. Diese wurden scharf abgesaugt, wobei 6 g rein weißes Salz erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade destilliert, wobei das Destillat unmittelbar in Bleiacetatlösung aufgenommen wurde. Dabei ging Äthylmercaptan über, das in der Bleiacetatlösung eine reichliche Fällung von Bleimercaptid in kleinen glänzenden, gelben Blättern verursachte.

0,2895 g Merkaptid gaben 0,2668 g $PbSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pb | 62,87 | 62,82 %. |

Die abgeschiedene Kristallmasse wurde sorgfältig mit Alkohol gewaschen, wonach eine kristallinische Substanz zurückblieb. Diese war schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol löslich. Aus Alkohol umkristallisiert, wurde sie völlig rein in dünnen Blättern erhalten, die an der Luft beständig waren. Mit Chlorcalciumlösung gab sie das für die Glykolsäure charakteristische, in feinen Nadeln kristallisierte Salz. Sie bestand also aus glykolsaurem Kali, was auch durch die Analyse bewiesen wurde.

0,2780 g Salz gaben 0,2122 g $K_2SO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| K | 34,28 | 34,28 %. |

Der Waschalkohol von diesem Salz wurde mit Äther gefällt, wobei eine voluminöse Fällung von sehr feinen, weißen Nadeln entstand. Sie wurde abfiltriert und qualitativ unter-

sucht. Mit Chlorwasserstoffsäure wurde ein brennbares Gas entwickelt, das bei kurzem Einleiten in Bleiacetat- oder Kupfersulfatlösung keinen Niederschlag gab; auch Kalkwasser wurde nicht getrübt. Es bestand daher wahrscheinlich aus Kohlenoxysulfid, und das Salz war also das Bendersche, was auch dadurch bestätigt wurde, daß es eine weiße Fällung mit Kupfersulfat gab. Die Analyse gab 28,3 % anstatt 27,2 % Kalium, ohne Zweifel wegen Anwesenheit von glykolsaurem Kali, das in Alkohol etwas löslich ist. Wegen Mangels an Material konnte ich das Salz nicht weiter reinigen.

Die Reaktion ist also nach der folgenden Gleichung erfolgt:

$$KOCOCH_2O.CS.SC_2H_5 + KOH + HOC_2H_5 =$$
$$KOCOCH_2OH + HSC_2H_5 + KS.CO.OC_2H_5.$$

Da das Mercaptan sehr leicht abzuspalten ist, hoffte ich hier das Kaliumsalz einer Monothiocarbonglykolsäure zu erhalten, aber ein solches scheint, nach den erhaltenen Produkten zu urteilen, nicht einmal bei Vorhandensein von Alkohol beständig zu sein.

Wird die freie Säure in Wasserlösung auf siedendem Wasserbade erhitzt, so ist keine Zersetzung wahrzunehmen. Dies ist dagegen der Fall beim Erhitzen in neutraler Lösung. Dabei entweicht ein Gas, das in derselben Weise wie bei der früher beschriebenen[1]) Xanthogenessigsäure sich aus einem Gemisch von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bestehend erwies. Hier war es indessen auch mit Mercaptan gemengt. Daneben entstand ein gelbes, schwerflüchtiges Öl von widerwärtigem Geruch. Wegen der schweren Zugänglichkeit des Materials habe ich nicht den Versuch in so großem Maßstab ausgeführt, daß ich das Öl näher identifizieren könnte, aber nach den Verhältnissen bei der Synthese der Säure und bei der weiter unten beschriebenen Äthyltrithiocarbonglykolsäure zu urteilen, bestand es aus Trithiokohlensäureester. — Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte und das Öl abgeschieden war, wurde die Lösung mit Chlorwasserstoff sauer gemacht, wobei sie klar blieb. Nachdem die Lösung etwas eingeengt worden war, wurde sie wieder neutralisiert und so

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 271.

mit Chlorcalciumlösung versetzt, wobei glykolsaurer Kalk auskristallisierte. Für die Zersetzung kommen zwei Gleichungen in Betracht:

$$1. \quad KOCOCH_2O.CS.SC_2H_5 + 2H_2O = KOCOCH_2OH + CO_2 + H_2S + C_2H_5SH,$$

und

$$2. \quad 2KOCOCH_2O.CS.SC_2H_5 + 2H_2O = 2KOCOCH_2OH + (C_2H_5S)_2:CS + CO_2 + H_2S.$$

Ein intermediär gebildetes Salz $(KOCOCH_2O)_2:CS$ konnte nicht entdeckt werden.

Wie aus der Formel hervorgeht, ist diese Säure mit der Xanthogenessigsäure dadurch isomer, daß das Äthylradikal und der Glykolsäurerest den Platz getauscht haben. Da die Xanthogenessigsäure mit Ammoniak Thioglykolsäure und Xanthogenamid gibt, sollte die entsprechende Reaktion hier Mercaptan und eine Säure $HOCOCH_2O.CS.NH_2$ ergeben, also eine mit der Thiocarbaminglykolsäure isomere Verbindung, die nach der oben angegebenen Nomenklatur als $\Delta$-Thiocarbaminglykolsäure zu bezeichnen ist. Dies ist auch der Fall, und die Zersetzung verläuft völlig quantitativ nach der Gleichung:

$$HOCOCH_2O.CS.SC_2H_5 + 2H_3N = H_4NOCOCH_2O.CS.NH_2 + HSC_2H_5.$$

10,5 g Säure wurden in einem Überschuß von 20proz. wäßrigen Ammoniak gelöst. Die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen. Ein etwas gelbliches Öl war ausgeschieden, aber im übrigen war die Lösung völlig klar und farblos. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit Bleiacetatlösung als Mercaptan identifiziert. Die Wasserlösung wurde im Vakuum eingedunstet, wobei eine blendend weiße kristallinische Substanz erhalten wurde. Wie die Analyse zeigt, bestand diese Verbindung aus reinem Ammoniumsalz von der erwarteten $\Delta$-Thiocarbaminglykolsäure. Ausbeute von lufttrocknem Salz 9,0 g, berechnet 8,9 g.

0,2383 g Salz gaben 39,6 ccm N (+ 18° und 742 mm).

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 18,46 | 18,68 %. |

Durch Extraktion der mit Schwefelsäure sauer gemachten Lösung des Ammoniumsalzes mit Äther wurde die freie Säure

erhalten. Beim Abdestillieren des Äthers blieb sie als weißes, kristallinisches Pulver zurück. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wurde aus diesem kristallisiert, wobei sie in farblosen Tafeln erhalten wurde. Schmelzp. 111°—112°.

0,1783 g Substanz gaben 0,3100 g $BaSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 23,73 | 23,87 %. |

Beim Titrieren mit 0,1140 n-Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator wurde völlig scharfer Umschlag erhalten.

0,2531 g Säure verbrauchten 16,36 ccm Alkali.

Äquiv.-Gew. gefunden 135,7 — Berechnet 135,1.

Eine nähere Untersuchung dieser Säure habe ich noch nicht vorgenommen, aber ich beabsichtige, dies zu tun im Zusammenhang mit einer Bearbeitung der verwandten Thiocarbamin- und Dithiocarbaminglykolsäuren.[1])

## Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thioglykolsäure.

Wenn eine Lösung von Thioglykolsäure (1 Mol) und Kaliumhydroxyd (2 Mol) in Wasser mit Schwefelkohlenstoff (1 Mol) geschüttelt wird, so löst sich dieser ziemlich leicht, und in der Lösung wird trithiocarbonglykolsaures Kali gebildet. Dies geht daraus hervor, daß diese Lösung mit Chloracetat ein Salz der früher beschriebenen Trithiocarbondiglykolsäure[2]) gibt. Im Exsikkator gibt eine Lösung von trithiocarbonglykolsaurem Kali schließlich gelbe Kristalle. Diese sind äußerst hygroskopisch und zu gleicher Zeit unbeständig infolge Oxydation durch Luft. Am bequemsten erhält man das Salz in reiner Form durch Addition von Schwefelkohlenstoff zu Thioglykolsäure, die in alkoholischem Kali gelöst ist. Es kristallisiert dabei in gelbroten, nadelförmigen Prismen oder Blättern.

0,3200 g Salz gaben 0,2281 g $K_2SO_4$.
0,3990 g Salz gaben 0,2841 g $K_2SO_4$.
0,1372 g Salz gaben 0,3900 g $BaSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| K | 32,02 | 32,01 | 31,98 % |
| S | 39,34 | — | 39,03 „. |

[1]) Ber. 39, 3069. [2]) Dies. Journ. [2] 71, 282.

Die Analysen sind mit einer Substanz ausgeführt, die nach scharfem Absaugen nur während einer Nacht im Exsikkator über Schwefelsäure gelegen hatte. Ein Präparat, das in einem solchen Exsikkator eine Woche lang gelegen hatte, enthielt danach nur 30,5 % Schwefel infolge Oxydation.

Mit Salzen von Schwermetallen gibt trithiocarbonglykolsaures Kali charakteristisch gefärbte, gewöhnlich unlösliche Niederschläge, die indessen gegen Säuren und sogar gegen Wasser mehr oder weniger unbeständig sind: z. B. werden mit Kupfersulfat rotbraune, mit Bleiacetat gelbe Fällungen erhalten. Das Bleisalz ist ohne Zweifel so zusammengesetzt, daß es ein Atom Pb auf einen zweiwertigen Säurerest enthält, aber es wird so leicht von dem Wasser zersetzt, daß es schon ehe man Zeit gehabt hat, es abzusaugen, in übelriechende, dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte übergegangen ist.

Die freie Trithiocarbonglykolsäure wird aus dem Kaliumsalz von Schwefelsäure als eine gelbe, kristallinische Masse gefällt. Sie zerfällt indessen unmittelbar in Thioglykolsäure und Schwefelkohlenstoff. Es ist mir niemals gelungen, dabei eine intermediäre Bildung von anderen Verbindungen wahrzunehmen.

## Äthyltrithiocarbonglykolsäure.

Analog mit der Bildung von Xanthogenessigsäure oder Trithiocarbondiglykolsäure durch Einwirkung von Chloracetaten auf die entsprechenden Thiocarbonate wird diese Säure durch Umsetzung zwischen Chloracetat und Äthyltrithiocarbonat dargestellt. 30 g Äthylmercaptan werden in 29 g Kaliumhydroxyd und 100 g Wasser gelöst, und nach Erkalten wird die Lösung mit 38 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Dieser löst sich sehr leicht unter Wärmeentwicklung, so daß es notwendig ist, das Reaktionsgemisch mit kaltem Wasser zu kühlen. Nach 5—10 Minuten ist die Lösung völlig klar und intensiv gelb gefärbt. Sie enthält jetzt Kaliumäthyltrithiocarbonat, $KS.CS.SC_2H_5$. 48 g Chloressigsäure werden nach Neutralisieren mit Soda zugefügt, wobei die Umsetzung sogleich unter Wärmeentwicklung beginnt. Das Gemisch wird sorgfältig mit Eis kalt gehalten und während einer Stunde sich selbst überlassen. Ein gelbes Öl, das sich zum Teil auf dem Boden des Bechers gesammelt

hat, zum Teil in der Flüssigkeit emulgiert ist, wird mit Äther aufgenommen, wonach die gelbe Lösung mit Schwefelsäure sauer gemacht wird. Dabei fällt ein rotgelbes, schweres Öl aus, das ziemlich schnell zu einer gelben, kristallinischen Masse erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt 71 g, berechnet 88 g. In dem Filtrate nach der Säure gibt Eisenchlorid und Ammoniak starke Thioglykolsäurereaktion. — Die Äthyltrithiocarbonglykolsäure löst sich leicht in Chloroform. Wenn das Rohprodukt damit ausgelaugt wurde, blieb eine gelbe, kristallinische Substanz zurück. Diese wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei sie in den für die Trithiocarbondiglykolsäure charakteristischen gelben Blättern erhalten wurde; Schmelzp. 172°. Wenn das Chloroform abdestilliert worden war, wurde die zurückgebliebene Äthyltrithiocarbonglykolsäure aus Wasser kristallisiert. Sie ist darin sehr schwer löslich in der Kälte, leichter bei Erwärmung. In Berührung mit Wasser schmilzt sie bei etwa 60°, weshalb es nicht möglich ist, große Mengen bei jeder Portion zu nehmen. Sie kristallisiert in sehr schönen, gelben, seideglänzenden Nadeln oder dünnen Prismen. Aus Chloroform kristallisiert sie in zentimeterlangen, beinahe orangeroten, schräg abgeschnittenen Prismen. Schmelzp. 75,5°—76°.

0,2523 g Substanz gaben 0,2831 g $CO_2$ und 0,0898 g $H_2O$.
0,1000 g Substanz gaben 0,3551 g $BaSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 30,58 | 30,60 % |
| H | 4,10 | 3,98 „ |
| S | 49,02 | 48,76 „ . |

Beim Titrieren mit 0,1140 n-Natronlauge verbrauchten 0,3383 g Säure 15,20 ccm Alkali.

Äquivalentgewicht gefunden 195,2 — berechnet 196,2.

Das bei der Synthese der Säure erhaltene Öl erwies sich bei näherer Untersuchung als aus Trithiokohlensäureester bestehend. Der Äther wurde abdestilliert, wobei ein gelbes Öl zurückblieb, das beinahe völlig konstant bei 241° siedete. Ausbeute 11 g. Dieser Ester ist zuvor von Debus, Husemann, Salomon u. a. dargestellt und untersucht worden. Übereinstimmend geben sie seinen Siedepunkt zu 240° an und Salomon[1]) gibt sein spez. Gew. bei 19° zu 1,152 an. Auch

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 446—452.

findet sich die Angabe, daß der Ester bei Destillation unter gewöhnlichem Druck etwas zersetzt wird. Etwas Derartiges konnte ich freilich nicht wahrnehmen, aber jedenfalls wurde er auch unter vermindertem Druck destilliert. $K_{11} = 109^0$. Er ist danach ein gelbes, übelriechendes Öl, für das ich $D^{20}{}_4 = 1,149$ fand.

0,1920 g Substanz gaben 0,8044 g $BaSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 57,87 | 57,53 %. |

Das Auftreten von Trithiocarbondiglykolsäure und Trithiokohlensäureester bei der Synthese der Säure stimmt völlig mit den unten beschriebenen Zersetzungen überein. Um die Bildung dieser Zersetzungsprodukte möglichst zu vermeiden, ist es wichtig, Erwärmung zu verhindern und die Lösung sauer zu machen, sobald die Reaktion zu Ende ist.

Wie mehrmals erwähnt, wird trithiocarbonglykolsaures Kali durch Addition von Schwefelkohlenstoff zu Thioglykolsäure in alkalischer Lösung gebildet. Analog mit der Darstellung von Äthyl-$\alpha\Delta$-dithiocarbonglykolsäure sollte man von diesem trithiocarbonglykolsaurem Salz mit Äthylbromid äthyltrithiocarbonylglykolsaures Kali erhalten. Es bildet sich auch in dieser Weise etwas von diesem Salz, aber die Ausbeute ist sehr gering, da seine Zersetzung in trithiocarbondiglykolsauren Salz und Trithiokohlensäureester hier viel weiter geht als bei der oben beschriebenen Darstellungsweise.

Die Löslichkeit der Äthyltrithiocarbonglykolsäure in Wasser wurde in gewöhnlicher Weise bestimmt. Alkali 0,1140 n-Natronlauge.

| Temp. | Lösung | Alkali | g-Säure i. L. | Normalität |
|---|---|---|---|---|
| 15,0° | 25,0 ccm | 1,65 ccm | 1,47 | 0,0075 |
| 15,0° | 25,0 ccm | 1,66 ccm | 1,48 | 0,0075 |
| 25,0° | 49,6 ccm | 4,76 ccm | 2,15 | 0,0109 |
| 25,0° | 49,6 ccm | 4,76 ccm | 2,15 | 0,0109. |

Das Leitvermögen für Elektrizität wurde wie bei den anderen Säuren bestimmt. $\mu_\infty = 378$.

| $v$ | $\mu$ | 100 m | $K$ |
|---|---|---|---|
| 91,4 | 90,66 | 24,0 | 0,0829 |
| 182,5 | 120,6 | 31,9 | 818 |
| 364,0 | 157,9 | 41,8 | 825 |
| 724,8 | 202,5 | 53,5 | 849 |

hat, zum Teil in der Flüssigkeit emulgiert ist, wird mit Äther aufgenommen, wonach die gelbe Lösung mit Schwefelsäure sauer gemacht wird. Dabei fällt ein rotgelbes, schweres Öl aus, das ziemlich schnell zu einer gelben, kristallinischen Masse erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt 71 g, berechnet 88 g. In dem Filtrate nach der Säure gibt Eisenchlorid und Ammoniak starke Thioglykolsäurereaktion. — Die Äthyltrithiocarbonglykolsäure löst sich leicht in Chloroform. Wenn das Rohprodukt damit ausgelaugt wurde, blieb eine gelbe, kristallinische Substanz zurück. Diese wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei sie in den für die Trithiocarbondiglykolsäure charakteristischen gelben Blättern erhalten wurde; Schmelzp. 172°. Wenn das Chloroform abdestilliert worden war, wurde die zurückgebliebene Äthyltrithiocarbonglykolsäure aus Wasser kristallisiert. Sie ist darin sehr schwer löslich in der Kälte, leichter bei Erwärmung. In Berührung mit Wasser schmilzt sie bei etwa 60°, weshalb es nicht möglich ist, große Mengen bei jeder Portion zu nehmen. Sie kristallisiert in sehr schönen, gelben, seideglänzenden Nadeln oder dünnen Prismen. Aus Chloroform kristallisiert sie in zentimeterlangen, beinahe orangeroten, schräg abgeschnittenen Prismen. Schmelzp. 75,5°—76°.

0,2523 g Substanz gaben 0,2831 g $CO_2$ und 0,0898 g $H_2O$.
0,1000 g Substanz gaben 0,3551 g $BaSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 30,58 | 30,60 % |
| H | 4,10 | 3,98 „ |
| S | 49,02 | 48,76 „. |

Beim Titrieren mit 0,1140 n-Natronlauge verbrauchten 0,3383 g Säure 15,20 ccm Alkali.

Äquivalentgewicht gefunden 195,2 — berechnet 196,2.

Das bei der Synthese der Säure erhaltene Öl erwies sich bei näherer Untersuchung als aus Trithiokohlensäureester bestehend. Der Äther wurde abdestilliert, wobei ein gelbes Öl zurückblieb, das beinahe völlig konstant bei 241° siedete. Ausbeute 11 g. Dieser Ester ist zuvor von Debus, Husemann, Salomon u. a. dargestellt und untersucht worden. Übereinstimmend geben sie seinen Siedepunkt zu 240° an und Salomon[1]) gibt sein spez. Gew. bei 19° zu 1,152 an. Auch

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 446—452.

findet sich die Angabe, daß der Ester bei Destillation unter gewöhnlichem Druck etwas zersetzt wird. Etwas Derartiges konnte ich freilich nicht wahrnehmen, aber jedenfalls wurde er auch unter vermindertem Druck destilliert. $K_{11} = 109^{0}$. Er ist danach ein gelbes, übelriechendes Öl, für das ich $D^{20}{}_{4} = 1{,}149$ fand.

0,1920 g Substanz gaben 0,8044 g $BaSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 57,87 | 57,53 %. |

Das Auftreten von Trithiocarbondiglykolsäure und Trithiokohlensäureester bei der Synthese der Säure stimmt völlig mit den unten beschriebenen Zersetzungen überein. Um die Bildung dieser Zersetzungsprodukte möglichst zu vermeiden, ist es wichtig, Erwärmung zu verhindern und die Lösung sauer zu machen, sobald die Reaktion zu Ende ist.

Wie mehrmals erwähnt, wird trithiocarbonglykolsaures Kali durch Addition von Schwefelkohlenstoff zu Thioglykolsäure in alkalischer Lösung gebildet. Analog mit der Darstellung von Äthyl-$\alpha\Delta$-dithiocarbonglykolsäure sollte man von diesem trithiocarbonglykolsaurem Salz mit Äthylbromid äthyltrithiocarbonylglykolsaures Kali erhalten. Es bildet sich auch in dieser Weise etwas von diesem Salz, aber die Ausbeute ist sehr gering, da seine Zersetzung in trithiocarbondiglykolsauren Salz und Trithiokohlensäureester hier viel weiter geht als bei der oben beschriebenen Darstellungsweise.

Die Löslichkeit der Äthyltrithiocarbonglykolsäure in Wasser wurde in gewöhnlicher Weise bestimmt. Alkali 0,1140 n-Natronlauge.

| Temp. | Lösung | Alkali | g-Säure i. L. | Normalität |
|---|---|---|---|---|
| 15,0° | 25,0 ccm | 1,65 ccm | 1,47 | 0,0075 |
| 15,0° | 25,0 ccm | 1,66 ccm | 1,48 | 0,0075 |
| 25,0° | 49,6 ccm | 4,76 ccm | 2,15 | 0,0109 |
| 25,0° | 49,6 ccm | 4,76 ccm | 2,15 | 0,0109. |

Das Leitvermögen für Elektrizität wurde wie bei den anderen Säuren bestimmt. $\mu_{\infty} = 378$.

| $v$ | $\mu$ | 100 m | $K$ |
|---|---|---|---|
| 91,4 | 90,66 | 24,0 | 0,0829 |
| 182,5 | 120,6 | 31,9 | 818 |
| 364,0 | 157,9 | 41,8 | 825 |
| 724,8 | 202,5 | 53,5 | 849 |

Zersetzung der Trithiocarbondiglykolsäure ein. — In alkalischer Lösung bilden sich Trithiocarbondiglykolsäure und Trithiokohlensäureester sehr schnell auch in der Kälte, und wenn man alkoholisches Kali verwendet, so tritt dieselbe Reaktion ein, aber dann zerfallen die primär gebildeten Produkte weiter, so daß thioglykolsaures Salz, Mercaptan oder Mercaptid und Benders Salz die Endprodukte sind.[1])

Ammoniak wirkt teils als Alkali, teils unter Amidbildung. Eine Portion Säure wurde in 20 prozent. wäßrigen Ammoniak gelöst, wobei allmählich ein gelbes Öl herausfiel. Es wurde mit Äther aufgenommen und als Trithiokohlensäureester vom Siedep. 241° identifiziert. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure sauer gemacht, wobei weder Niederschlag noch Gasentwicklung beobachtet wurde. Mit Eisenchlorid in saurer Lösung wurde Rhodanwasserstoff aufgefunden. Mit Äther wurde Thioglykolsäure extrahiert; diese wurde auf dem Wasserbade zur Zerstörung der Rhodanwasserstoffsäure erhitzt, wonach die Thioglykolsäure in üblicher Weise identifiziert wurde. Die Zersetzung wird am einfachsten durch die folgende Gleichung repräsentiert:

$$2\,HOCOCH_2S.CS.SC_2H_5 + 4\,H_3N =$$
$$2\,H_4NOCOCH_2SH + H_4NSCN + CS:(SC_2H_5)_2.$$

Mit verdünntem Ammoniak geht die Zersetzung zum Teil in derselben Richtung, aber zu gleicher Zeit entstehen Amidverbindungen, die ziemlich sicher aus der Dithiocarbaminglykolsäure derivieren. Um nicht zu viel von dem Material zu verderben, habe ich die Untersuchung dieser Reaktion aufgeschoben, bis ich die Dithiocarbaminglykolsäure und ihre einfachen Derivate näher untersucht haben werde. — Bei Zersetzung mit alkoholischem Ammoniak wurden die oben erwähnten Produkte, Thioglykolsäure, Rhodanwasserstoff und Trithiokohlensäureester, erhalten, aber auch etwas Trithiocarbondiglykolsäure konnte isoliert werden.

Auch beim Liegen im Exsikkator verändert sich die freie Säure, denn ein Präparat, das darin etwa zwei Wochen gewesen war, löste sich nicht mehr klar in Sodalösung auf, und beim Analysieren wurden nicht gut stimmende Zahlen erhalten.

---

[1]) Vergl. die Zersetzung des Trithiokohlensäureesters: Salomon, dies. Journ. [2] 6, 447—448.

Durch Oxydation mit sehr verdünnter Permanganatlösung war es nicht möglich, Äthyldithiocarbonglykolsäure zu erhalten, sondern die Einwirkung ging sogleich weiter zur Bildung von Äthylsulfonsäure, Sulfoessigsäure usw.

---

Ich hoffte, durch Zersetzung von Alkylthiocarbonglykolsäuren zu neuen Thiocarbonaten kommen zu können. Wie ersichtlich, ist dies nicht gelungen, und es ist somit fraglich, ob überhaupt andere als die früher beschriebenen thiokohlensauren Salze [1]) darstellbar sind.

Lund, Universitätslaboratorium.

---

# Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

## LXXXIII. Zur Kenntnis der Einwirkung von Bromacetophenon auf Thioharnstoffe;

von

**R. von Walther.**

Die Reaktionsfähigkeit der Thiosäureamide und Thioharnstoffe gegen $\alpha$-halogenisierte Ketone und Säuren ist durch verschiedene bekannte Arbeiten nachgewiesen. Die Umsetzung von Thioharnstoff mit Chloraceton führt zur Synthese des Amidothiazols, welche nach Traumann [2]) in folgender Formulierung verläuft:

```
CH2Cl       HS              CH—S
  |          |              ||   |
  |    +     C—NH2  =  R.C     C—NH2.
  |          ||              \  //
R.CO        HN                N
```

Es entspricht jedoch den neueren Anschauungen besser, in der ersten Reaktionsphase eine hypothetische Addition des

---

[1]) Holmberg, Über Thiocarbonate, dies. Journ. [2] 73, 239—248.

[2]) Ann. Chem. 249, 31.

Halogenketons an das Schwefelatom des Thioharnstoffs anzunehmen. In der zweiten Phase erfolgt dann der Austritt der Salzsäure und des Wassers.

Die Versuche der Umsetzung von $\alpha$-Halogenketonen mit Thioharnstoffen sind vereinzelt geblieben; im Folgenden seien einige beschrieben, die unter Verwendung von Bromacetophenon, welches sich als ziemlich glatt reagierend erwies, durchgeführt werden konnten.

## Einwirkung von Bromacetophenon auf einige aromatische Thioharnstoffe;

ausgeführt von

H. Greifenhagen.[1])

### $\beta$, n-Diphenyl-$\mu$-imidophenylthiazolin,

$$C_6H_5N{=}\underset{(\mu)}{C}\langle\begin{matrix}\text{————}NC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\;\, |^{(n)} \\ S-CH{=}\underset{(\beta)}{C}.C_6H_5\end{matrix} .$$

Wird Sulfocarbanilid mit Bromacetophenon in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt, so scheiden sich beim Abkühlen des Ansatzes körnige Kristalle eines bromwasserstoffsauren Salzes aus. Die Masse wird am besten in Lösung mit Natronlauge übersättigt, worauf ein dicker weißer Niederschlag ausfällt. Aus Alkohol umkristallisiert, resultieren asbestähnliche lange Nadeln des erwarteten Diphenylimidophenylthiazolins.

0,1121 g Substanz ergaben 0,3147 g $CO_2$ und 0,0518 g $H_2O$.
0,1630 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 17° und 755 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{21}H_{16}N_2S$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 76,76 | 76,56 % |
| H | 4,92 | 5,13 „ |
| N | 8,55 | 8,62 „ . |

Das Diphenylimidophenylthiazolin ist eine ziemlich kräftige Base, welche sehr leicht Salze bildet. Sie ist in Salzsäure leicht löslich.

[1]) Vergl. H. Greifenhagen, Dissertation, Dresden 1905.

### Bromwasserstoffsaures Salz.

Wie bereits erwähnt, entsteht beim Erhitzen von Sulfocarbanilid und Bromacetophenon in alkoholischer Lösung direkt das bromwasserstoffsaure Salz des Diphenylimidophenylthiazolins. Beim Erkalten der wäßrigen Lösung scheidet es sich allmählich aus. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es Prismen vom Schmelzp. 276°.

0,3759 g Substanz gaben 0,8477 g $CO_2$ und 0,1501 g $H_2O$.
0,5491 g Substanz gaben 34,4 ccm N bei 16° und 749 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2S, HBr$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 61,57 | 61,50 % |
| H | 4,20 | 4,44 „ |
| N | 6,86 | 7,19 „ . |

### Platindoppelsalz.

Die Base wurde in Salzsäure gelöst. Auf Zusatz von Platinchlorid fällt ein hellbrauner, kristallinischer Niederschlag aus.

I. 0,1807 g Substanz ergaben 0,0327 g Pt.
II. 0,2286 g Substanz ergaben 0,0417 g Pt.

| | Berechnet auf $(C_{21}H_{16}N_2S)_2H_2PtCl_6$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| Pt | 18,27 | 18,01 | 18,24 %. |

### Pikrinsaures Salz.

Die Base wurde mit einer konzentrierten Lösung von Pikrinsäure in Eisessig versetzt und erwärmt. Allmählich schied sich das Pikrat in großen, derben Kristallen aus. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es orangegelbe Prismen vom Schmelzp. 173°.

0,3412 g Substanz ergaben 36,9 ccm N bei 16° und 752 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{21}H_{16}N_2S, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 12,59 | 12,48 %. |

### Di-p-tolylthioharnstoff und Bromacetophenon.

### β-Phenyl-n-p-tolylimido-n-p-tolylthiazolin,

$$C_7H_7N{=}C\langle{}^{\textstyle -\!-\!-\!-\!-\!-N.C_7H_7}_{\textstyle S-CH{=}C.C_6H_5}$$

10 g Di-p-tolylthioharnstoff wurden mit 8 g Bromacetophenon in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasser-

bade zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde darauf mit Natronlauge im Überschuß versetzt und erwärmt. Der voluminöse, weiße Niederschlag wurde sodann abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Die Substanz wurde aus Alkohol umkristallisiert. Sie scheidet sich daraus in langen, asbestähnlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 188° aus.

0,1128 g Substanz ergaben 0,3199 g $CO_2$ und 0,0597 g $H_2O$.
0,1931 g Substanz ergaben 12,9 ccm N bei 21° und 753,5 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{23}H_{20}N_2S$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 77,45 | 77,36 % |
| H | 5,67 | 5,88 „ |
| N | 7,88 | 7,54 „. |

Die Analyse bestätigt, daß sich der erwartete Körper gebildet hat. Er charakterisiert sich als Base infolge seiner leichten Löslichkeit in Salzsäure. Hinsichtlich der Bildung weiterer Salze zeigt er merkwürdigerweise eine schwächere Basizität als das analoge Diphenylimidophenylthiazolin, obwohl man durch den Eintritt zweier p-Tolylgruppen anstelle von Phenylgruppen das gerade Gegenteil erwarten sollte.

Salzsaures Salz. — Aus der wäßrigen salzsauren Lösung der Base konnte das gewünschte Derivat nicht erhalten werden. Bei der Behandlung des Körpers mit alkoholischer Salzsäure im Druckrohr bei ca. 130° jedoch bildet es sich in der Form schöner, durchsichtiger, derber Prismen vom Schmelzpunkt 235°.

Bromwasserstoffsaures Salz. — Es entsteht direkt beim Kochen des Di-p-tolylthioharnstoffs mit Bromacetophenon in alkoholischer Lösung. Beim Erkalten scheidet es sich in feinen Nädelchen aus, die auch beim weiteren Umkristallisieren aus Alkohol ihren Schmelzp. von 242° nicht verändern.

Platindoppelsalz. — Aus der in Salzsäure gelösten Base fällt Platinchlorid einen bräunlichen kristallinischen Niederschlag.

### Versuche zur Spaltung mit Salzsäure.

Lange hatte durch Erhitzen von Diphenylsulfhydantoin, dargestellt aus Sulfocarbanilid und Monochloressigsäure, mit

Salzsäure ein Spaltprodukt, das Phenylsenfölglykolid erhalten. Die Spaltung erfolgte hierbei so leicht, daß schon die bei der Bildung des Diphenylsulfhydantoins frei werdende Salzsäure einen Teil dieses Produktes in Phenylsenfölglykolid zerlegt. Auf ganz analoge Weise hoffte man hier durch Kochen des Diphenylimidophenylthiazolins und des Phenyl-p-tolylimido-p-tolylthiazolins zu dem Senfölglykolid analogen Körpern zu gelangen. Aller Erwartung nach müßte sich unter Abspaltung von Anilin bezw. p-Toluidin bilden:

$$C_6H_5N{=}C\begin{cases}\text{——————}N.C_6H_5\\ \qquad\qquad\quad |\\ S{-}CH{=}C.C_6H_5\end{cases} + H_2O = C_6H_5NH_2$$

$$+\ O{=}C\begin{cases}\text{——————}N.C_6H_5\\ \qquad\qquad\quad |\\ S{-}CH{=}C.C_6H_5\end{cases}$$

Phenylimidophenyl-$\mu$-oxythiazolin.

$$C_7H_7N{=}C\begin{cases}\text{——————}N.C_7H_7\\ \qquad\qquad\quad |\\ S{-}CH{=}C.C_6H_5\end{cases} + H_2O{=}C_7H_7NH_2$$

$$+\ O{=}C\begin{cases}\text{——————}N.C_7H_7\\ \qquad\qquad\quad |\\ S{-}CH{=}C.C_6H_5\end{cases}$$

Phenylimido-p-tolyl-$\mu$-oxythiazolin.

Es wurde zunächst das Phenyl-p-tolylimido-p-tolylthiazolin mit verdünnter Salzsäure im Bombenrohr ca. 4 Stunden lang auf 130° erhitzt. Das Rohrinnere war vollständig zu derben, durchsichtigen, prismatischen Nadeln ertarrt, die, wie schon der Schmelzp. 235° zeigte, aus dem salzsauren Salz der freien Base bestanden. Wurde die ganze Kristallmasse bis zur Lösung erhitzt und mit Natronlauge versetzt, so fiel sofort ein dicker, weißer Niederschlag aus, der aus heißem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzpunkt 188° kristallisierte. In der Mutterlauge war durch die Chlorkalkreaktion kein p-Toluidin nachweisbar. Es hatte also keine Spaltung im erhofften Sinne stattgefunden.

Die Versuche wurden wiederholt. Hierbei wurde konzentrierte Salzsäure angewendet. Die Temperatur wurde allmählich bis 200° gesteigert. Es hatte sich eine braune Masse

gebildet, aus der aber auch nur wieder das Ausgangsmaterial zu isolieren war.

Auch bei der Anwendung von Diphenylimidophenylthiazolin war das Ergebnis dasselbe.

## Diphenylimidophenylthiazolin und Schwefelkohlenstoff.

### β, n-Diphenyl-μ-thiothiazolin,

$$SC\langle\begin{matrix}-\!-\!-\!-\!-\!-N.C_6H_5\\ \quad\quad\quad\quad|\\ S-CH=C.C_6H_5\end{matrix}.$$

Diphenylimidophenylthiazolin wurde im Druckrohr mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff ca. 4 Stunden lang auf 400° erhitzt. Es resultierte eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die beim Verdampfen des im Überschuß angewendeten Schwefelkohlenstoffes zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Dieselbe wurde aus Alkohol umkristallisiert, woraus sie in Nädelchen vom Schmelzp. 148° erhalten wurde. Als Nebenprodukt hatte sich Phenylsenföl gebildet.

0,1231 g Substanz ergaben 0,3015 g $CO_2$ und 0,0476 g $H_2O$.
0,1016 g Substanz ergaben 4,6 ccm N bei 16,5° und 753 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{15}H_{11}NS_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 66,85 | 66,80 % |
| H | 4,13 | 4,30 „ |
| N | 5,22 | 5,22 „. |

Der Körper selbst charakterisiert sich als äußerst schwache Base. Er löst sich nur in konzentrierten Säuren, woraus er schon durch Wasser wieder gefällt wird.

Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Eine Überführung dieses Thioderivates in das entsprechende Oxyderivat gelang leider nicht. Als Oxydationsmittel wurden Chlorwasser, Bromwasser, unterchlorigsaures Natron und Ammoniumpersulfat angewendet.

### Phenyl-p-tolylimido-p-tolylthiazolin + Schwefelkohlenstoff.

#### β-Phenyl-n-p-tolyl-μ-thiothiazolin,

$$SC\langle\begin{matrix}\text{———} N.C_7H_7 \\ \quad\quad | \\ S-CH{=}C.C_6H_5\end{matrix}.$$

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie beim Diphenylimidophenylthiazolin. Man erhitzt mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff ca. 4 Stunden lang auf 180°—200° im Bombenrohr. Aus der entstandenen braun gefärbten Lösung verdampft man den Schwefelkohlenstoff, wobei sich ein weißer Kristallbrei abscheidet und der anisartige Geruch des p-Tolylsenföls sich bemerkbar macht. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und auf dem Tonteller getrocknet. Aus Alkohol wurde wiederholt umkristallisiert, wobei man Nädelchen vom Schmelzp. 146° erhielt.

0,1300 g Substanz ergaben 0,3219 g $CO_2$ und 0,0537 g $H_2O$.

0,1943 g Substanz ergaben 8,9 ccm N bei 21,5° und 750,5 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{16}H_{13}NS_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,78 | 67,53 % |
| H | 4,64 | 4,59 „ |
| N | 4,96 | 5,15 „ . |

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen des Diphenyl-μ-thiothiazolins.

Auch bei diesem Körper waren leider die Versuche, ihn in das entsprechende Oxythiazolin überzuführen, ohne Erfolg.

### Phenyl-p-tolylthioharnstoff und Bromacetophenon.

#### β,n-Diphenylimido-μ-p-tolylthiazolin,

$$C_7H_7N{=}C\langle\begin{matrix}\text{———} N.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ S-CH{=}C.C_6H_5\end{matrix}.$$

Bei der Verwendung des Phenyl-p-tolylthioharnstoffs könnte das Entstehen zweier isomerer Thiazoline möglich sein, nämlich des β,n-Diphenyl-μ-p-tolylthiazolins oder des β-Phenyl-n-Tolyl-μ-Phenylthiazolins. Es wurde jedoch nur das Auftreten des ersteren mit Sicherheit nachgewiesen.

Gleiche Mengen Phenyl-p-tolylthioharnstoff (Schmelzpunkt 141°) und Bromacetophenon wurden mit Alkohol übergossen und in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben ca. $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden erhitzt. Aus der braunen Reaktionsflüssigkeit schieden sich beim Abkühlen Nädelchen eines bromwasserstoffsauren Salzes ab. Dieselben wurden durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht, aus welcher durch Natronlauge die freie Base gefällt wurde. Der Kristallbrei wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Durch oft wiederholte Kristallisation aus Alkohol wurden schließlich Nädelchen vom Schmelzp. 209° erhalten.

Es gelang nicht, ein tiefer schmelzendes Isomeres zu erhalten. Durch Einengen der Mutterlauge oder auch durch Auslaugen des Rohproduktes gelangte man zu Kristallen von wechselndem Schmelzpunkt. Er schwankte zwischen 145° bis 153°. Jedenfalls konnte ein isomerer Körper mit einheitlichem Schmelzpunkt nicht isoliert werden. Auch die Reihe von Analysen, die zur Kontrolle auf diese Substanzen gemacht wurden, gestattete keine weiteren Schlüsse.

Verbindung vom Schmelzp. 209°.

0,1814 g Substanz ergaben 0,5150 g $CO_2$ und 0,0887 g $H_2O$.
0,2493 g Substanz ergaben 18 ccm N bei 17° und 745 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{22}H_{18}N_2S$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 77,12 | 77,43 % |
| H | 5,31 | 5,43 „ |
| N | 8,23 | 8,22 „ . |

Zur Konstitutionsaufklärung dieses Körpers wurde derselbe im Druckrohr mit Schwefelkohlenstoff ca. 4—5 Stunden lang auf 200°—220° erhitzt. War der Anilinrest des Phenyl-p-tolylthioharnstoffs im Ring gebunden, so hätte aller Erwartung nach das oben dargestellte Diphenyl-$\mu$-thiothiazolin vom Schmelzp. 148° unter p-Tolylsenfölabspaltung entstehen müssen, während im anderen Fall, wenn das p-Toluidin im Ring geschlossen wäre, das Phenyl-p-tolyl-$\mu$-thiothiazolin vom Schmelzp. 146° hätte resultieren müssen, indem der Anilinrest als Phenylsenföl abgespalten würde. Diese Zersetzung im Bombenrohr wurde dreimal durchgeführt, stets mit demselben positiven Resultat.

Aus der braunen Lösung wurde der überschüssige Schwefelkohlenstoff abgedampft, wobei das Ganze zu einem Kristallbrei erstarrte. Es trat hierbei der deutlich wahrnehmbare Geruch nach p-Tolylensenföl auf. Durch wiederholtes Kristallisieren aus Alkohol wurden Nädelchen vom Schmelzp. 148 erhalten. Die alkoholische Mutterlauge wurde mit p-Toluidin versetzt und kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich Nädelchen vom Schmelzp. 176° ab, was für die Bildung von Di-p-tolylthioharnstoff (Schmelzpunkt 176°) sprechen würde. Weiterhin stimmt der Schmelzpunkt 148° mit dem des Diphenyl-μ-thiothiazolins überein.

Diese Erscheinungen drängen zur Annahme, daß in dem vorliegenden Kondensationsprodukt des Phenyl-p-tolylthioharnstoffes mit Bromacetophenon der Anilinrest ringförmig gebunden wird, und daß dann die Zersetzung mit Schwefelkohlenstoff analog der Formel vor sich geht:

$$C_7H_7N{=}C\langle\begin{matrix} N.C_6H_5 \\ | \\ S{-}CH{=}C.C_6H_5 \end{matrix} + CS_2$$

$$= C_7H_7NCS + SC\langle\begin{matrix} N.C_6H_5 \\ | \\ S{-}CH{=}C.C_6H_5 \end{matrix}.$$

## Di-o-tolylthioharnstoff und Bromacetophenon.

### β-Phenyl-n-o-tolylimido-μ-o-tolylthiazolin,

$$C_7H_7N{=}C\langle\begin{matrix} N.C_7H_7 \\ | \\ S{-}CH{=}C.C_6H_5 \end{matrix}.$$

10 g Di-o-tolylthioharnstoff wurden mit 8 g Bromacetophenon in wenig absolutem Alkohol ca. 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Weder beim Erkalten, noch nach längerem Stehen schieden sich aus der öligen, braunen Flüssigkeit Kristalle aus. Beim Verdampfen des Alkohols bildete sich eine zähe, braune Masse, die schon in der Kälte in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht löslich war. Sie wurde in der Kälte in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und längere Zeit mit Tierkohle durchgeschüttelt. Die klare Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und daraus in der Kälte mit Ammoniak weiße Flocken, bezw. eine Schmiere ab-

geschieden, die über Eis allmählich erstarrte. In Pulverform wurde dieselbe mit Petroläther ausgekocht. Beim Erkalten fielen Prismen aus, die nach weiterer Reinigung den konstanten Schmelzp. 120° zeigten.

0,1442 g Substanz gaben 0,4114 g $CO_2$ und 0,0776 g $H_2O$.
0,1171 g Substanz gaben 7,8 ccm N bei 14° und 762 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{23}H_{20}N_2S$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 77,45 | 77,80 % |
| H | 5,67 | 5,98 „ |
| N | 7,88 | 7,86 „ . |

Das Phenyl-o-tolylimido-o-tolylthiazolin bildet farblose Blättchen, die in Säuren leicht löslich sind, woraus sie durch Alkali wieder abgeschieden werden.

In Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig ist der Körper sehr leicht löslich, etwas weniger leicht in Petroläther.

### Platindoppelsalz.

Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein pulverförmiges, hellbraunes Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_{23}H_{20}N_2S)_2H_2PtCl_6$.

0,1387 g Substanz gaben 0,0235 g Pt.

| | Berechnet auf $(C_{23}H_{20}N_2S)_2H_2PtCl_6$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pt | 17,36 | 16,94 %. |

### Pikrinsaures Salz.

Die Base wurde mit einer gesättigten Eisessiglösung von Pikrinsäure übergossen. Beim Erwärmen trat vollständige Lösung ein, woraus sich allmählich das Pikrat in derben, gelben Prismen ausschied. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigt es den Schmelzp. 208°.

0,1022 g Substanz gaben 10,4 ccm N bei 12° und 753,5 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{23}H_{20}N_2S, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 11,99 | 11,98 %. |

### Phenyl-o-tolylimido-o-tolylthiazolin und Schwefelkohlenstoff.

$\beta$-Phenyl-n-o-tolyl-$\mu$-thiothiazolin,

$$SC\langle\begin{matrix} ——— N.C_7H_7 \\ \quad\quad\quad | \\ S—CH=C.C_6H_5 \end{matrix} .$$

Die freie Base wurde mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff im Bombenrohr ca. 6 Stunden lang auf 220° erhitzt. Es resultierte eine dunkelbraune Flüssigkeit mit auffallendem Mercaptangeruch. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde eine verschmierte Kristallmasse erhalten, die auf dem Tonteller getrocknet, mit Tierkohle gekocht und aus Alkohol umkristallisiert, sich in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 146° ausschied.

0,1058 g Substanz ergaben 0,2645 g $CO_2$ und 0,0475 g $H_2O$.

| | Berechnet auf $C_{16}H_{13}NS_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,78 | 68,18 % |
| H | 4,63 | 4,98 „. |

Der Körper charakterisiert sich als äußerst schwache Base. Er ist löslich in konzentrierten Säuren, wird aber bereits durch Wasser wieder daraus gefällt.

Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, etwas schwerer in Petroläther.

### Di-m-tolylthioharnstoff und Bromacetophenon.

$\beta$-Phenyl-n-m-tolylimido-$\mu$-m-tolylthiazolin,

$$C_7H_7N=C\langle\begin{matrix} ——— N.C_7H_7 \\ \quad\quad\quad | \\ S—CH=C.C_6H_5 \end{matrix} .$$

5 g Di-m-tolylthioharnstoff wurden mit 4 g Bromacetophenon ca. eine Stunde lang in wenig absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat sofort Lösung ein. Da nach dem Erkalten selbst bei längerem Stehen keine Kristallisation erfolgte, wurde der Alkohol abgedampft, wobei das Ganze zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Dieses bromwasserstoffsaure Salz wurde mit Natronlauge übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade er-

wärmt. Nach der Reinigung mit Tierkohle und Kristallisation aus Alkohol erhielt man die Base in der Form feiner Nädelchen vom Schmelzp. 103°.

I. 0,1303 g Substanz ergaben 0,3720 g $CO_2$ und 0,0669 g $H_2O$.
II. 0,1155 g Substanz ergaben 0,3289 g $CO_2$ und 0,0611 g $H_2O$.

| | Berechnet auf $C_{23}H_{20}N_2S$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 77,45 | 77,86 | 77,66 % |
| H | 5,67 | 5,96 | 5,88 „ . |

Das Phenyl-m-tolylimido-m-tolylthiazolin ist in Alkohol leicht, in Eisessig sehr leicht löslich. In Salzsäure ist es schwerer löslich, als das entsprechende o-Derivat, wie es sich überhaupt in allen seinen Eigenschaften weniger basisch zeigt, als letzteres.

### Platindoppelsalz.

Die Base wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst. Platinchlorid fällt daraus das bräunlich gefärbte Doppelsalz von der Formel

$$(C_{23}H_{20}N_2S)_2,\ H_2PtCl_6.$$

0,1084 g Substanz ergaben 0,0188 g Pt.

| | Berechnet auf $(C_{23}H_{20}N_2S)_2H_2PtCl_6$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pt | 17,36 | 17,34 %. |

### Phenyl-m-tolylimido-m-tolylthiazolin und Schwefelkohlenstoff.

#### β-Phenyl-n-m-tolyl-μ-thiothiazolin,

$$S{=}C\begin{cases}\text{———}N.C_7H_7\\ \quad\quad\quad\ \ |\\ S-CH{=}C.C_6H_5\end{cases}.$$

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, wie beim entsprechenden o-Derivat. Die Einschlüsse im Bombenrohr erfolgten zwischen 180°—220° Temperatur während 3 bis 7 Stunden. Leider konnte der Körper nicht ganz rein gewonnen werden. Es wurden schwer zu reinigende Schmieren erhalten. Infolge der großen Löslichkeit des Körpers waren die Ausbeuten sehr gering. Als Reinigungsmittel wurden Alkohol, Eisessig und Tierkohle angewendet. Das Thiothiazolin kristallisiert in weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 195°.

Die Analysen der wiederholt dargestellten Verbindung hatten folgende Resultate:

I. 0,1240 g Substanz gaben 0,3120 g $CO_2$ und 0,0560 g $H_2O$.
II. 0,1238 g Substanz gaben 0,3128 g $CO_2$ und 0,0553 g $H_2O$.
III. 0,1003 g Substanz gaben 0,2537 g $CO_2$ und 0,0485 g $H_2O$.
IV. 0,1155 g Substanz gaben 5 ccm N bei 9° und 557,5 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{16}H_{13}NS_2$: | Gefunden: I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 67,78 | 68,62 | 68,90 | 68,98 | — % |
| H | 4,63 | 5,02 | 4,96 | 5,37 | — „ |
| N | 4,96 | — | — | — | 5,16 „. |

---

# Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Amidoverbindungen;

von

**Eug. Grandmougin** und **Ernst Bodmer.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Die Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Aminen ist längst bekannt und dient auch zur Herstellung technisch wichtiger Farbstoffe. Wie der eine von uns gezeigt hat, kondensieren sich ebenfalls Amidosulfonsäuren[1]), Amidocarbonsäuren[2]) usf., und da wir schon längere Zeit mit dem Studium dieser Kondensationsprodukte begriffen sind, und von anderer Seite anscheinend dasselbe Gebiet bearbeitet wird, möchten wir kurz über die erhaltenen Resultate referieren.

Die Kondensation von Prune pur mit Anilin und Amidoderivaten findet, soweit bis jetzt untersucht wurde, nach der allgemeinen Gleichung statt:

$$C_{16}H_{14}N_2O_5 + RNH_2 = C_{16}H_{13}N_2O_5N\overset{\diagup H}{}{-}R + H_2,$$

wobei ein Teil des Farbstoffes zum Leukoprodukt reduziert wird, die Ausbeute daher durch Durchblasen von Luft durch die Schmelze meist verbessert wird.

### Prune + m-Amidobenzoësäure.

14 g Prune pur (Sandoz), 6 g m-Amidobenzoësäure, 6 g Natriumacetat und 40 g Eisessig werden unter Umrühren auf ca. 100°—120° erhitzt, bis eine Tupfprobe eine rotviolette Schwefelsäurelösung ergibt.

---

[1]) Ztschr. f. Farben-Industrie, 1906, S. 201.
[2]) D.R.P. 166679 (Farbwerke Höchst).

Das kristallinisch abgeschiedene Rohprodukt wird abfiltriert und durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig in glänzenden, grünen Kristallen erhalten.

0,1229 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 14,5° und 725,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{23}H_{19}N_3O_7$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,35 | 9,58 %. |

Durch die vollständige Analyse und die Methoxylbestimmung wurde außerdem nachgewiesen, daß die Kondensation tatsächlich so stattfindet, daß sich ein Molekül Prune und ein Molekül m-Amidobenzoësäure ohne Wasserabspaltung kondensieren, das erhaltene Produkt daher wahrscheinlich der folgenden Formel entsprechen dürfte:

OH O
$(CH_3)_2N$ — NHC$_6$H$_4$COOH.
N COOCH$_3$

Der Farbstoff ist in Alkalien löslich und ergibt beim Färben grünblaue Chromlacke.

Auch die Nitraniline kondensieren sich glatt mit den Gallocyaninfarbstoffen.

Das Kondensationsprodukt aus:

Prune + m-Nitranilin

z. B. wurde in goldglänzenden, großen Kristallen erhalten.

0,2016 g Substanz gaben 22,1 ccm N bei 14° und 737,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O_7$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 12,44 | 12,41 %. |

Der Farbstoff ist in Alkalien unlöslich.

Es wurden außerdem dargestellt die Kondensationsprodukte von Prune pur mit p-Amidobenzoësäure, Anthranilsäure, p-Nitranilin; von Correïn mit Anilin, m-Nitranilin, m-Amidobenzoësäure.

Beim Gallocyanin findet bekanntlich die Einwirkung von Anilin unter Abspaltung von $CO_2$ statt:[1])

$$C_{15}H_{12}N_2O_5 + NH_2C_6H_5 = C_{20}H_{17}N_3O_3 + CO_2 + H_2.$$

Ob bei der Kondensation mit Amidoderivaten ein ähnlicher Vorgang stattfindet, gedenken wir noch zu untersuchen. Wir werden dann später ausführlich darüber berichten, ebenso wie über die vorher erwähnten Kondensationsprodukte.

Zürich, chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

[1]) Nietzki u. Bossi, Ber. 25, 2995 (1892).

# Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

## LXXXIV. Einwirkung von Bromacetophenon auf Senföle und Thiourethane;

von

**R. von Walther** und **H. Greifenhagen.**

Infolge der großen Widerstandsfähigkeit der Kondensationsprodukte aus den symmetrischen Diphenyl- und Ditolylthioharnstoffen und Bromacetophenon gegen Salzsäure, war es nicht gelungen, durch Abspaltung der Imidgruppe zu den entsprechenden Oxythiazolinen zu gelangen. Es waren Körper von der Form

```
        R.N . CO
          |    \
          |     S
          |    /
 C6H5.C=CH
```

erwartet worden.

Völtzkow[1]) hat auf eine Darstellung ähnlicher Körper aufmerksam gemacht. Er gelangte durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Senföle zu Körpern, die identisch waren mit den durch Spaltung mittels Salzsäure von Kondensationsprodukten aus symmetrischen Diphenyl- und Ditolylthioharnstoffen und Monochloressigsäure erhaltenen Glykoliden.

Es war zu erwarten, daß aus Phenylsenföl und Bromacetophenon analog ein Körper entstehen würde von der Formel

```
      C6H5N . CO
          |    \
          |     S.
          |    /
 C6H5.C=CH
```

Es müßte bei direkter Vereinigung der beiden Komponenten unter HBr-Abspaltung eine etwas unwahrscheinliche

---

[1]) Ber. 13, 276, 1579.

Wanderung des Ketonsauerstoffatoms an den Kohlenstoff des Senföls angenommen werden:

$$\text{R.NCS} + \underset{\displaystyle C_6H_5}{\text{CO}}.\text{CH}_2.\text{Br} = \text{HBr} + \text{R.NCO} \atop {\displaystyle |} \atop \text{S} \atop {\displaystyle |} \atop \text{CH}{=}\text{C}.\text{C}_6\text{H}_5 \; .$$

Bei der Kondensation, welche im Bombenrohr bei Gegenwart von Alkohol erfolgt, hatte sich stets in großer Menge Bromäthyl gebildet, welches beim Öffnen der Röhre entwich und entzündet, mit grüner Flamme brannte.

Wie aber von uns nachgewiesen werden konnte, nimmt der Alkohol tatsächlich an der Reaktion teil, und es ist der Alkoholsauerstoff, welcher sich an den Kohlenstoff des Senföls anlagert und dadurch die Bildung des Oxythiazolins erst ermöglicht.

Wurde Bromacetophenon auf Senföl unter Anwendung von absolutem Benzol als Lösungsmittel unter der gleichen Bedingung wie mit Alkohol einwirken gelassen, so zeigte es sich, daß nicht die geringste Reaktion zu erzielen war.

Wie bereits Völtzkow beobachtete, erfolgte die Bildung des Phenylsenfölglykolids aus Phenylsenföl und Monochloressigsäure nur bei Gegenwart von Alkohol.

Die erste Phase der Reaktion besteht denn in einer Anlagerung des Alkohols an das Senföl unter Bildung eines Thiourethans:

$$\text{I.}\quad \text{R.NCS} + C_2H_5OH = \text{R.NH.CS} \atop {\displaystyle |} \atop OC_2H_5 \; .$$

Hierauf wirkt nun das Bromacetophenon ein, indem es an das Schwefelatom tritt unter Abspaltung von Bromäthyl:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} \text{R.NH.CS.O} \vdots C_2H_5 \\ + \\ C_6H_5CO.CH_2 \vdots \text{Br} \end{matrix} = C_2H_5Br + \begin{matrix} \text{R.NHCO} \\ | \\ \text{S} \\ | \\ C_6H_5{-}CO{-}CH_2 \end{matrix} \; .$$

Einzelne dieser Sulfide sind beständig und gehen erst unter der Einwirkung von Kondensationsmitteln in die zugehörigen Thiazolinderivate über.

$$\begin{array}{ccc} R.N & H & .CO \\ & OH & \ \ S \\ C_6H_5. & C = & CH \end{array} = H_2O + \begin{array}{ccc} R.N & . & CO \\ | & & | \\ & & S \\ | & & | \\ C_6H_5C & = & CH \end{array} .$$

Die Bildung der Oxythiazoline aus Phenylsenföl und aus p-Tolylsenföl konnte direkt erreicht werden, wenn in Gegenwart von Alkohol im Druckrohr gearbeitet wurde. Beim o- und m-Tolylsenföl war die Darstellung der Endprodukte auf diese einfache Weise nicht mehr möglich.

Daß zunächst Senföl mit Alkohol in Reaktion tritt unter Bildung des Thiourethans, konnte weiterhin bewiesen werden, indem man vom Thiourethan selbst ausging und darauf Bromacetophenon einwirken ließ. Es entstanden hierbei dieselben Oxythiazoline wie die aus Senföl, Bromacetophenon und Alkohol direkt erhaltenen. Es war auffallend, daß ein kurzes Erwärmen von Thiourethan und Bromacetophenon in alkoholischer Lösung zur Darstellung des Oxythiazolins genügte. Es ist offenbar die intermediäre Bildung der Thiourethane aus Senföl und Alkohol, welche das Arbeiten unter hohem Druck im Rohr erforderlich macht.

Die zweite Phase bildet nun die Anlagerung des Bromacetophenonrestes an das Schwefelatom unter Abspaltung von Bromäthyl. Das hierdurch entstehende Zwischenprodukt ist an und für sich ein beständiger Körper, konnte aber rein nur beim o-Tolylderivat isoliert werden.

Die Versuche mit Phenyl- und p-Tolylsenföl führten ohne weiteres zum Endprodukt, ohne daß das Auftreten der Zwischenprodukte augenscheinlich bemerkbar wurde. Die aus p- und m-Tolylthiourethan und Bromacetophenon erhaltenen Körper waren offenbar Gemische der erwarteten Oxythiazoline mit den Zwischenprodukten. Es bedurfte erst des längeren Kochens in Eisessig, um auch den letzten Rest des in dem Gemisch noch enthaltenen Zwischenproduktes zur Abgabe des Moleküls Wasser und damit zur Ringbildung zu bewegen.

Läßt man das Bromacetophenon auf o-Tolylthiourethan in alkoholischer Lösung einwirken, so erhält man das Zwischenprodukt in reiner Form:

$$\underset{\mathrm{S}}{\mathrm{C_7H_7NHC}}\mathrm{.OC_2H_5} + \mathrm{Br.CH_2.CO.C_6H_5} = \mathrm{C_2H_5Br} + \mathrm{C_7H_7NHC}\underset{\substack{|\\ \mathrm{S}\\ |\\ \mathrm{C_6H_5.CO-CH_2}}}{\mathrm{O}}\,.$$

Die $C_2H_5O$-Gruppe war in ihm nicht mehr nachweisbar. So erfolgte mit Schwefelsäure und Eisessig keine Essigesterbildung mehr, wie denn auch die Jodoformreaktion versagte.

Die Ringbildung wurde erzwungen durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, welche ihm ein Molekül Wasser entzieht unter Bildung des Oxythiazolins.

### Phenylsenföl und Bromacetophenon.

#### β, n-Diphenyl-μ-oxythiazolin,

$$\mathrm{O{=}C}\begin{cases}\mathrm{—N.C_6H_5}\\ \qquad\quad |\\ \mathrm{S-CH{=}C.C_6H_5}\end{cases}.$$

Phenylsenföl und Bromacetophenon wurden in molekularen Mengen in alkoholischer Lösung ca. 2 Stunden lang bei 110° im Druckrohr erhitzt. Es hatten sich hierbei kleine Prismen abgeschieden, die nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 124° zeigten.

0,1285 g Substanz gaben 0,3338 g $CO_2$ und 0,0531 g $H_2O$.
0,1727 g Substanz gaben 8,6 ccm N bei 20° und 752 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{15}H_{11}ONS$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 71,09 | 70,85 % |
| H | 4,39 | 4,59 „ |
| N | 5,53 | 5,64 „. |

Es hatte sich also der erwartete Körper gebildet. Er charakterisiert sich als äußerst schwache Base, ist in heißer, verdünnter Salzsäure nur wenig löslich.

Zum Beweis, daß der Alkohol an der Reaktion beteiligt ist, sich also erst das Thiourethan bildet, wurde Phenylsenföl und Bromacetophenon in molekularen Mengen in absolut benzolischer Lösung ebenfalls im Rohr ca. 2 Stunden lang bei 110° eingeschlossen.

Die Lösung hatte sich nur etwas bräunlich gefärbt. Bereits nach dem Verdampfen des Benzols machte sich der stechende Geruch und die reizende Wirkung des Bromaceto-

phenons, welches sich also nicht umgesetzt hatte, bemerkbar. In Wasser gegossen, mit Eis abgekühlt, schieden sich die Kristalle des Bromacetophenons vom Schmelzp. 50° aus, während das Phenylsenföl als Öl oben aufschwamm.

## Darstellung der Tolylsenföle aus den Ditolylthioharnstoffen durch Zersetzung mit Essigsäureanhydrid.

Die Senföle werden im allgemeinen durch Zersetzung der symmetrischen Dialkylthioharnstoffe mittels anorganischer Säuren dargestellt. So entsteht das Phenylsenföl aus Thiocarbanilid durch Erhitzen mit Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute. Wesentlich geringer ist jedoch dieselbe bei der Gewinnung der Tolylsenföle.

Zur Zersetzung wurden außer der Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure[1]) angewendet. Leider gelang es hierdurch nicht, befriedigende Ausbeuten zu erhalten, welche auch unter Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel nicht erhöht werden konnten. Auch die Verwendung von gasförmiger und alkoholischer Salzsäure war von keinem besseren Einfluß. Hinreichend gute Ergebnisse wurden beim Arbeiten mit Salzsäure im Bombenrohr erzielt. Die Dialkylthioharnstoffe wurden hierbei mit konzentrierten Salzsäure ca. 4 Stunden lang im Rohr auf 140°—150° erhitzt.

Wesentlich einfacher und vorteilhafter gestaltet sich jedoch die Zersetzung mit Essigsäureanhydrid. Der Ditolylthioharnstoff wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 5 bis 10 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Gießt man das Reaktionsprodukt in eine hinreichend große Menge Wassers, so scheidet sich ein gelbes Öl ab. Zur Zersetzung des im Überschuß angewendeten Essigsäureanhydrids wird ca. $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit Wasserdampf das Senföl übergetrieben. Durch Ausäthern erhält man dann das Senföl leicht in einer Ausbeute von 80 %.

---

[1]) Liebermann, Natansohn, Ann. Chem. 207, 160; A. W. Hofmann, Ber. 15, 985.

$$C_7H_7NHC(S).OC_2H_5 + Br.CH_2.CO.C_6H_5 = C_2H_5Br + C_7H_7NHCO-S-CH_2-CO.C_6H_5 .$$

Die $C_2H_5O$-Gruppe war in ihm nicht mehr nachweisbar. So erfolgte mit Schwefelsäure und Eisessig keine Essigesterbildung mehr, wie denn auch die Jodoformreaktion versagte.

Die Ringbildung wurde erzwungen durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, welche ihm ein Molekül Wasser entzieht unter Bildung des Oxythiazolins.

## Phenylsenföl und Bromacetophenon.

### β, n-Diphenyl-μ-oxythiazolin,

$$O{=}C\begin{cases} N.C_6H_5 \\ S-CH{=}C.C_6H_5 \end{cases} .$$

Phenylsenföl und Bromacetophenon wurden in molekularen Mengen in alkoholischer Lösung ca. 2 Stunden lang bei 110° im Druckrohr erhitzt. Es hatten sich hierbei kleine Prismen abgeschieden, die nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 124° zeigten.

0,1285 g Substanz gaben 0,3338 g $CO_2$ und 0,0531 g $H_2O$.
0,1727 g Substanz gaben 8,6 ccm N bei 20° und 752 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{15}H_{11}ONS$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 71,09 | 70,85 % |
| H | 4,39 | 4,59 „ |
| N | 5,53 | 5,64 „. |

Es hatte sich also der erwartete Körper gebildet. Er charakterisiert sich als äußerst schwache Base, ist in heißer, verdünnter Salzsäure nur wenig löslich.

Zum Beweis, daß der Alkohol an der Reaktion beteiligt ist, sich also erst das Thiourethan bildet, wurde Phenylsenföl und Bromacetophenon in molekularen Mengen in absolut benzolischer Lösung ebenfalls im Rohr ca. 2 Stunden lang bei 110° eingeschlossen.

Die Lösung hatte sich nur etwas bräunlich gefärbt. Bereits nach dem Verdampfen des Benzols machte sich der stechende Geruch und die reizende Wirkung des Bromaceto-

phenons, welches sich also nicht umgesetzt hatte, bemerkbar. In Wasser gegossen, mit Eis abgekühlt, schieden sich die Kristalle des Bromacetophenons vom Schmelzp. 50° aus, während das Phenylsenföl als Öl oben aufschwamm.

### Darstellung der Tolylsenföle aus den Ditolylthioharnstoffen durch Zersetzung mit Essigsäureanhydrid.

Die Senföle werden im allgemeinen durch Zersetzung der symmetrischen Dialkylthioharnstoffe mittels anorganischer Säuren dargestellt. So entsteht das Phenylsenföl aus Thiocarbanilid durch Erhitzen mit Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute. Wesentlich geringer ist jedoch dieselbe bei der Gewinnung der Tolylsenföle.

Zur Zersetzung wurden außer der Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure[1]) angewendet. Leider gelang es hierdurch nicht, befriedigende Ausbeuten zu erhalten, welche auch unter Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel nicht erhöht werden konnten. Auch die Verwendung von gasförmiger und alkoholischer Salzsäure war von keinem besseren Einfluß. Hinreichend gute Ergebnisse wurden beim Arbeiten mit Salzsäure im Bombenrohr erzielt. Die Dialkylthioharnstoffe wurden hierbei mit konzentrierten Salzsäure ca. 4 Stunden lang im Rohr auf 140°—150° erhitzt.

Wesentlich einfacher und vorteilhafter gestaltet sich jedoch die Zersetzung mit Essigsäureanhydrid. Der Ditolylthioharnstoff wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 5 bis 10 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Gießt man das Reaktionsprodukt in eine hinreichend große Menge Wassers, so scheidet sich ein gelbes Öl ab. Zur Zersetzung des im Überschuß angewendeten Essigsäureanhydrids wird ca. $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit Wasserdampf das Senföl übergetrieben. Durch Ausäthern erhält man dann das Senföl leicht in einer Ausbeute von 80 $^0/_0$.

---

[1]) Liebermann, Natansohn, Ann. Chem. 207, 160; A. W. Hofmann, Ber. 15, 985.

## p-Tolylsenföl und Bromacetophenon.

### β-Phenyl-n,p-tolyl-μ-oxythiazolin,

$$O{=}C\begin{cases}\text{———}N.C_7H_7\\ \qquad\qquad\ \ | \\ S-CH{=}C.C_6H_5\end{cases}.$$

p-Tolylsenföl wurde mit der berechneten Menge Bromacetophenon in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang bei ca. 110° im Rohr erhitzt. Beim Öffnen der Röhre entwichen große Mengen von Bromäthyl. Aus der braunen Lösung schieden sich Nädelchen ab, die aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 130,5° zeigten.

0,1029 g Substanz gaben 0,2719 g $CO_2$ und 0,0492 g $H_2O$.
0,1053 g Substanz gaben 5 ccm N bei 25° und 750 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{16}H_{13}ONS$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 71,85 | 72,06 % |
| H | 4,91 | 5,31 „ |
| N | 5,25 | 5,22 „. |

Ihren Eigenschaften nach glich diese schwache Base ganz dem aus Phenylsenföl und Bromacetophenon hergestellten Körper.

## o-Tolylsenföl und Bromacetophenon.

Erwartet wurde das Phenyl-o-tolyl-μ-oxythiazolin:

$$O{=}C\begin{cases}\text{———}N.C_7H_7\\ \qquad\qquad\ \ | \\ S-CH{=}C.C_0H_5\end{cases}.$$

Zur Darstellung wurde genau wie vorher verfahren, jedoch konnte der erhoffte Körper nicht gefaßt werden. Selbst durch Erhitzen im Rohr bis auf 170° erfolgte die Bildung dieses Thiazolins nicht. Beim Öffnen der Röhre entwichen nur unbedeutende Mengen von Bromäthyl. Aus der dunkelgefärbten, dicken Flüssigkeit, welche einen widerlichen Mercaptangeruch verbreitete, konnten keine Kristalle isoliert werden. Beim Abdampfen erhielt man ein schmieriges, harziges Produkt, welches keine Reinigung zuließ. Ein Ausweg zur Darstellung dieser Oxythiazoline wurde in der Anwendung der entsprechenden Thiourethane gefunden.

### Phenylthiourethan und Bromacetophenon.

$\beta$, n-Diphenyl-$\mu$-oxythiazolin,

$$O{=}C\begin{cases} \text{———} N.C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ S-CH{=}C.C_6H_5 \end{cases}.$$

Die Thiourethane wurden mit geringer Abänderung nach der von Schiff[1]) angegebenen Methode dargestellt.

Phenylsenföl wurde mit konzentriertem alkoholischem Kali kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, sodann mit angesäuertem Wasser übergossen und weiter erwärmt. Es schied sich ein Öl ab, welches beim Erkalten zu einer festen Kristallmasse erstarrte.

Molekulare Mengen des Phenylthiourethans und Bromacetophenons wurden mit wenig Alkohol ca. eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten derbe Prismen aus. Diese wurden teils aus Alkohol, teils aus Eisessig umkristallisiert und zeigten dann den Schmelzpunkt 124°.

0,1053 g Substanz gaben 0,2727 g $CO_2$ und 0,0429 g $H_2O$.
0,1464 g Substanz gaben 7 ccm N bei 12° und 750,5 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{15}H_{11}ONS$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 71,09 | 70,68 % |
| H | 4,39 | 4,53 „ |
| N | 5,53 | 5,60 „. |

Der Körper ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther und Benzol, leicht in Alkohol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Er ist fast unlöslich in verdünnter heißer Salzsäure, schwer löslich in konzentrierten Säuren, worin bereits ein Zusatz von Wasser Dissoziation hervorruft.

In diesen Löslichkeitsverhältnissen, ebenso wie im Schmelzpunkt stimmt dieser Körper vollständig mit dem aus Phenylsenföl und Bromacetophenon erhaltenen überein. Die Analyse bestätigt die Identität dieser Körper.

Bereits bei diesem Phenylkörper macht sich das Zugegensein des Zwischenproduktes

---

[1]) Ber. 9, 1316.

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH.CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad S \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-CO.CH_2 \end{array}$$

bemerkbar. Es bedurfte des längeren Kochens mit Eisessig, um den Austritt eines Moleküls Wasser und damit die Ringbildung zu erzwingen.

### p-Tolylthiourethan und Bromacetophenon.

*β*-Phenyl-n,p-tolyl-μ-oxythiazolin,

$$O= \left\langle \begin{array}{l} \text{———} -N.C_7H_7 \\ \qquad\qquad | \\ S-CH=C.C_6H_5 \end{array} \right. .$$

Die Reaktion bei der Darstellung des p-Tolylthiourethans aus p-Tolylsenföl mittels konzentrierten Natriumäthylats erfolgt unter großer Wärmeentwicklung bereits bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Zur Vervollständigung der Einwirkung wird dann schließlich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser übergossen und das Thiourethan direkt mit Salzsäure abgeschieden.

Berechnete Mengen von p-Tolylthiourethan und Bromacetophenon wurden in alkoholischer Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Beim Erkalten schieden sich derbe Kristalle ab, die zur weiteren Reinigung wiederholt aus Alkohol und Eisessig umkristallisiert werden mußten. Sie bestehen aus fächerförmig zusammengesetzten Nadeln vom Schmelzp. 130,5°.

0,1279 g Substanz gaben 0,3351 g $CO_2$ und 0,0555 g $H_2O$.
0,1113 g Substanz gaben 5,1 ccm N bei 12° und 760 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{16}H_{13}ONS$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 71,85 | 71,46 % |
| H | 4,91 | 4,82 „ |
| N | 5,25 | 5,44 „. |

Die Analyse bestätigt also das Zugegensein des erwarteten Körpers, auch sein Schmelzpunkt stimmt mit dem aus p-Tolylsenföl und Bromacetophenon erhaltenen Oxythiazolin überein. Ebenso sind die Löslichkeitsverhältnisse die gleichen.

Er ist wenig löslich in konzentrierter Salzsäure. In kochendem Wasser ist er etwas löslich, in kaltem unlöslich. Sehr leicht löst er sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther und Chloroform, leicht in Alkohol, Eisessig und Petroläther.

### m-Tolylthiourethan und Bromacetophenon.

$\beta$-Phenyl-n,m-tolyl-$\mu$-oxythiazolin,

$$O{=}C\begin{matrix}\diagup & & N.C_7H_7 \\ & & | \\ \diagdown & S{-}CH{=} & C.C_6H_5\end{matrix}.$$

Das auf gleiche Weise erhaltene m-Tolylthiourethan kondensiert sich mit Bromacetophenon direkt bei der Vereinigung. Bringt man beide Körper in molekularem Mengenverhältnis zusammen, so tritt unter Gasentwicklung von $C_2H_5Br$ eine Temperaturerhöhung ein, und das Ganze erstarrt plötzlich zu einer festen Kristallmasse, welche mit heißem Alkohol ausgezogen wird.

Die Darstellung gelingt in ebenso guter Ausbeute durch Kochen des Thiourethans mit Bromacetophenon in alkoholischer Lösung. Beim Erkalten kristallisieren dann Nädelchen vom Schmelzp. 123°.

0,1287 g Substanz gaben 0,3376 g $CO_2$ und 0,0570 g $H_2O$.
0,2072 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 14° und 743 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{16}H_{13}ONS$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 71,85 | 71,54 % |
| H | 4,92 | 4,92 „ |
| N | 5,25 | 5,44 „. |

Der Körper charakterisiert sich als äußerst schwache Base. Er löst sich in konzentrierten Säuren, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser daraus wieder aus.

Er ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther.

## o-Tolylthiourethan und Bromacetophenon.

### β-Phenyl-n,o-tolyl-μ-oxythiazolin,

$$O{=}C\langle\begin{matrix} \text{———} N.C_7H_7 \\ \quad\quad\quad | \\ S-CH{=}C.C_6H_5 \end{matrix} .$$

Bringt man o-Tolylthiourethan und Bromacetophenon direkt zusammen und erwärmt das Gemisch etwas, so tritt plötzlich unter Aufschäumen eine lebhafte Reaktion ein und das Ganze erstarrt zu einer festen Kristallmasse. Diese wird in heißem Alkohol gelöst, woraus feine Nädelchen vom Schmelzp. 138° kristallisieren.

0,1252 g Substanz gaben 0,3092 g $CO_2$ und 0,0633 g $H_2O$.
0,1854 g Substanz gaben 7,8 ccm N bei 12° und 762 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{16}H_{15}NO_2S$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,81 | 67,86 % |
| H | 5,31 | 5,62 „ |
| N | 4,92 | 5,01 „. |

Es hatte sich demnach nach erfolgter Anlagerung von Bromacetophenon an das Thiourethan unter Abspaltung vom Bromäthyl ein Zwischenprodukt ein Sulfid gebildet, welches durch große Beständigkeit ausgezeichnet ist.

$$\underset{\overset{\|}{S}}{C_2H_5O.CHNC_7H_7} + BrCH_2.CO.C_6H_5 = \underset{\overset{|}{Br}}{C_2H_5} + \begin{matrix} O{=}C.HN.C_7H_7 \\ | \\ S \\ | \\ CH_2.CO.C_6H_5 \end{matrix} .$$

Es hat die Eigenschaft, daß es sich beim Erwärmen in Natronlauge zu einer gelben Flüssigkeit löst. Es tritt hierbei Geruch nach Acetophenon auf. Beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt ein flockiger Niederschlag aus, wobei sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff bezw. einem Sulfid bemerkbar macht.

Um den Austritt eines Moleküls Wasser, d. h. die Ringbildung zu erzwingen, wurde der Körper in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung ca. 15 Stunden lang sich selbst überlassen. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich allmählich grünlich. Mit Wasser verdünnt, fällt auf Zusatz von Ammoniak ein flockiger Niederschlag aus, der unter

Wasser schmilzt. Dieser Niederschlag läßt sich aus Eisessig umkristallisieren. Die dabei erhaltenen derben Kristalle besitzen den Schmelzp. 109°.

Man erreicht die Ringbildung auch durch stundenlanges Kochen in Eisessig. Man erhält auf diese Weise ebenfalls weiße, derbe Kristalle vom Schmelzp. 109°.

Die Analyse bestätigte die erwartete Ringbildung.

0,1016 g Substanz gaben 0,2678 g $CO_2$ und 0,0484 g $H_2O$.
0,1353 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 18° und 744 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{16}H_{13}ONS$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 71,85 | 71,89 % |
| H | 4,91 | 5,29 „ |
| N | 5,25 | 5,30 „. |

In konzentrierten Säuren ist die Substanz löslich.

Sehr leicht löst sie sich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man die silberglänzenden Blättchen des schwefelsauren o-Toluidins vom Schmelzp. 210°.

Die Arbeit wird fortgesetzt werden.

Dresden, im Februar 1907.

# Zur Ermittelung von Explosionsgrenzen in Gasgemengen;

von

**Nic. Teclu.**

Zahlreiche Versuche zur Bestimmung von Explosionsgrenzen in Gasgemengen führten zur Feststellung eines diesbezüglichen Vorganges, welcher sehr befriedigende Resultate ergab. Hierzu diente eine Vorrichtung aus Glas, deren Einrichtung aus umstehender Zeichnung ersichtlich ist.[1]) Er besteht im wesentlichen aus einem gebogenen Eudiometer *A* und *B*[2]), an dessen Bugstelle sich das rechtwinklig nach unten angesetzte Rohr *J*[3]) befindet. Der Verschluß des Eudiometers, bei den Platinpolen, ist durch den Zweiweghahn *E*[4]) bewerkstelligt, auf welchem, in gleicher Richtung des Eudiometers, die Röhre *C*[5]) angesetzt ist; sie steht an ihrer verjüngten Stelle mit dem Glashahn *G*[6]) in Verbindung und mündet mit der rechtwinklig gebogenen Röhre *L*. Am Fuße der Röhre *C* ist ferner ein doppelt rechtwinklig gebogenes Rohr mit dem Hahn *F* angebracht; sie mündet bei *K*. Dieser gegenüber befindet sich ein, nach unten schief gerichtetes, Ansatzrohr *St*[7]), sowie eine, auf dem Zweiweghahn aufgesetzte

---

[1]) Dieser Apparat wird in Wien von W. J. Rohrbecks Nachfolger und in Leipzig von Franz Hugershoff angefertigt.

[2]) *A* ist 20 cm, *B* 85 cm lang und beide haben die Weite von 14 mm. Die Skale auf *A* reicht bis 20 cm und besitzt eine Millimeterteilung; von gleicher Höhe und Beschaffenheit ist die Skale auf *B* angebracht.

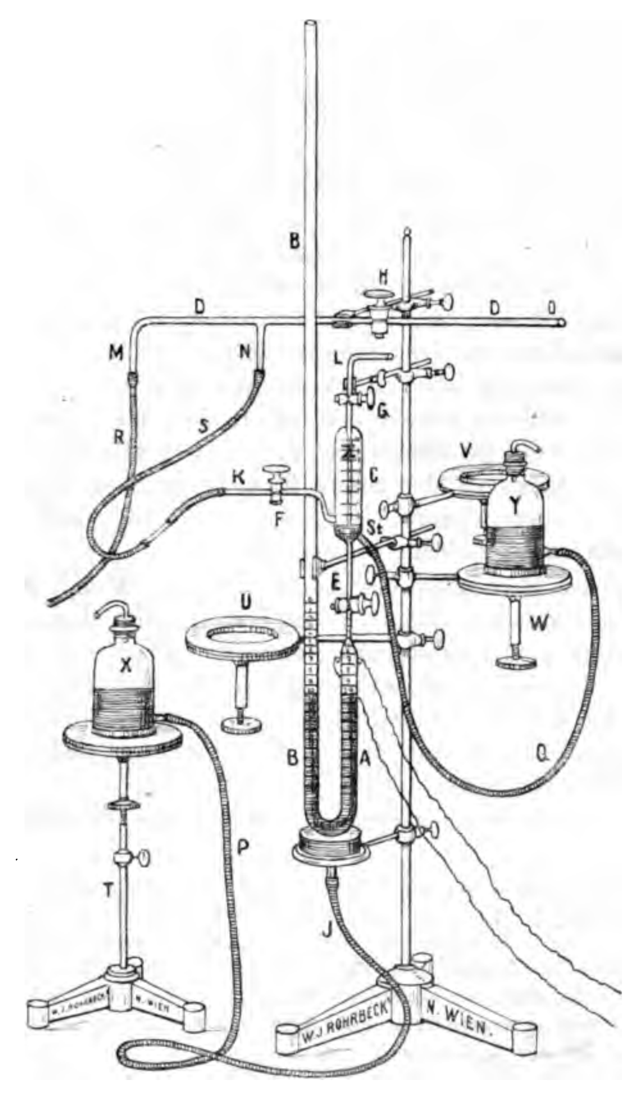
[3]) Das Ansatzrohr *J* hat die Länge von 5 cm und die Weite von 8 mm.

[4]) Der Zweiweghahn *E* besitzt eine Hauptbohrung von 2 mm Querschnitt und eine Nebenbohrung von 1 mm Durchmesser.

[5]) Die Röhre *C* ist 3 cm weit und 10 cm lang; sie besitzt eine Centimeter-Skale, ohne Unterabteilungen.

[6]) Der Glashahn *G* hat eine Bohrung von 1 mm Querschnitt.

[7]) Die Länge des Ansatzrohres *St* beträgt 3 cm; der Querschnitt derselben 8 mm.




Röhre *Z* [1]), welche im Innern der Röhre *C*, in der Mitte aufsteigt und mit ihrem Ende nahezu bis zum Hahn *G* reicht.

Der Apparat ist in geeigneter Weise an ein eisernes

[1]) Die Röhre *Z* ist 9,8 cm lang und 3 mm weit; an ihrem obersten Ende verjüngt sie sich bis zum Querschnitt von 1 mm.

Stativ mit Klemmen derart befestigt, daß die Eudiometerröhre in lotrechter Richtung feststeht, letztere hat, mit Rücksicht auf die Erschütterungen, welche bei den Explosionen stattfinden, an der Bugstelle einen Kautschukpfropf als Unterlage, durch dessen Bohrung die Röhre *J*[1]) durchgesteckt ist.

Andere Teile des Apparates, die ebenfalls durch entsprechende Klemmvorrichtungen an das Stativ befestigt sind, bilden, zunächst die mit dem Hahn *H* versehene Röhre *D*[2]), und weiter die drei Stativ-Ringe samt den entsprechenden Einsätzen aus Messing *U*, *V* und *W*. Letztere bestehen aus Messingscheiben von der Größe der Ringe und sind mit einem schmalen Reif eingefaßt; sie können mit Hilfe einer Schraube höher und niederer gestellt werden. In nächster Nähe dieses Apparates steht ein Stativtisch *T*, dessen Platte den früher erwähnten Einsätzen der Stativ-Ringe gleicht und ebenfalls mit Hilfe einer Schraube in kleinen Abständen, nach oben oder nach unten, verstellt werden kann.

An den Rohrenden des Apparates *J*, *St*, *M* und *N* sind schwarze Kautschukschläuche[3]) angebracht, von denen jene, der Röhren *J* und *St* mit den tubulierten Flaschen[4]) *X* und *Y* in Verbindung stehen, welche Quecksilber enthalten. Diese Schläuche werden zum Durchleiten des letzteren benutzt; die anderen, mit den Röhren *M* und *N* verbundenen, dienen zum Durchleiten von Gasen.

Man kann durch Heben und Senken der Flaschen das

---

[1]) Die Länge dieser Röhre beträgt 5 cm; ihre Weite 8 mm.

[2]) Die Röhre hat eine horizontale Lage; sie ist 30 cm lang und 1,2 cm weit. In der Mitte trägt sie den Hahn *H*, dessen Bohrung im Querschnitt 5 mm beträgt. Das eine, nach unten gebogene Rohrende *M*, dient als Schlauchansatz. Zwischen diesem und dem Hahne *H* befindet sich, rechtwinklig angesetzt, noch ein Schlauchansatzrohr *N*, während die Röhre *D*, auf der anderen Seite des Hahnes, ohne Unterbrechung mit dem offenen Ende *O* mündet.

[3]) Der an dem Rohrende *St* befestigte Kautschukschlauch, aus Patentgummi I hergestellt, hat die Länge von 55 cm und den Querschnitt von 5 mm; auch der an der Röhre *J* befestigte Schlauch ist von derselben Qualität und ist 110 cm lang, während die mit den Rohrenden *M* und *N* verbundenen Schläuche von gewöhnliche Qualität sind; ersterer ist 90 cm, letzterer 50 cm lang und beide etwa 5 mm weit.

[4]) Der Fassungsraum der Flaschen beträgt je 0,3 Liter.

Quecksilber im Eudiometer, oder in der Röhre *C* höher und niederer stellen und, wenn die Unterlage der Flaschen vorher auf eine bestimmte Höhe eingestellt wurde, den Höhenstand des Quecksilbers in den Röhren feststellten. Endlich verbindet der Kautschukschlauch *R* die Röhre *D*, und der Kautschukschlauch *S*, der an das Rohrende *N* angesetzt wird, das Rohrende *K* und somit das Gefäß *C*.

Die ausgeführten Untersuchungen beziehen sich zunächst auf Bestimmungen von Explosionsgrenzen in Luftgemengen. Zur Aufnahme eines bestimmten Luftvolumens dient das Gefäß *C*, welches ganz oder zum Teil angefüllt werden kann, je nach der Einstellung des Ringeinsatzes *W*, auf welchen die Flasche *F* gestellt wird. Reicht das Quecksilber im Gefäße *C* bis zum höchsten Teilstriche 1 der Skale, dann faßt das Gefäß samt dem Inhalt der Röhre *Z* 6,2 ccm Luft,

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| bis | zum | Teilstrich | 2 . . . | 11,6 | ccm | Luft; |
| " | " | " | 3 . . . | 16,6 | " | " |
| " | " | " | 4 . . . | 21,8 | " | " |
| " | " | " | 5 . . . | 27,2 | " | " |
| " | " | " | 6 . . . | 33,0 | " | " |
| " | " | " | 7 . . . | 38,0 | " | " |
| " | " | " | 8 . . . | 43,0 | " | " |
| " | " | " | 9 . . . | 50,8 | " | " . |

Der andere gasförmige Bestandteil des Gemenges wird in das Eudiometer eingeführt und sein Volum von der Skale abgelesen; die kleinste direkt bestimmbare Menge desselben in diesem Apparate beträgt 1,3 ccm, die größte 21,62 ccm. Dadurch, daß sowohl im Eudiometer, als auch im Gefäße *C* verschiedene Mengen des betreffenden Gases abgesondert werden können, insbesondere aber deshalb, weil nicht nur der ganze Inhalt des Gefäßes *C* von 50,8 ccm, sondern auch dieselbe Menge, oder Teile desselben, wiederholt für ein und dieselbe Bestimmung hintereinander in Verwendung kommen können, ist es möglich, das Mischungsverhältnis des explosiven Gemenges nach Belieben zu regeln.

Zur Erläuterung des Vorganges bei solchen Bestimmungen möge beispielsweise ein Gemenge von Wasserstoff und Luft dienen. Zu diesem Zwecke wird zunächst die Flasche *X* auf den Stativ-Tisch *T* gestellt und dessen Höhenstellung, bei

offenen Hähnen des Eudiometers, so geregelt, daß das Quecksilber in denselben bis zum gewünschten Teilstriche reicht, etwa bis zu jenem von 10, entsprechend 8,92 ccm. Nachher wird die Flasche *X* auf den Ringeinsatz *U* gestellt, deren Höhenstand nicht nur die Füllung des Eudiometers *A* verursacht, sondern auch die der Hauptbohrung des Zweiweghahns. Man wartet, bis das Quecksilher zur Ruhe gekommen ist, und dreht dann den Hahn um 90° nach rechts, wodurch seine Hauptbohrung geschlossen, seine Nebenbohrung geöffnet wird. Anderseits bringt man, durch die Stellung der Flasche *Y* auf den Ringeinsatz *W*, den Höhenstand des Quecksilbers, in dem Gefäße *C*, auf den Teilstrich 9, entsprechend der Luftmenge von 50,8 ccm. Nun leitet man Wasserstoff aus einem Kippschen Apparate, mit Hilfe von Zink und Schwefelsäure dargestellt, und mittelst konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, durch den Kautschukschlauch *R* in die Röhre *D*. Von hier gelangt dieser, da der Hahn *H* geschlossen ist, in den Kautschukschlauch *S*, ferner in die Röhre *K*, durch den Hahn *F* in das Gefäß *C* und von da, durch die Hähne *E* und *G* ins Freie. Nach wenigen Minuten wird hierdurch die Luft aus dem Gefäße *C* verdrängt und jene, die sich in der Röhre *Z* befindet, entweicht beim Schließen des Hahnes *G* durch die Nebenbohrung des Zweighahnes. Man öffnet[1]) nun den Zweighahn, stellt von dem Ringeinsatz *U* die Flasche *X* auf den Stativ-Tisch *T*, wodurch das Quecksilber in beiden Teilen des Eudiometers sinkt. Dies geschieht nicht gleichmäßig, und es kann letzteres auch sein Gleichgewicht in beiden Röhren nicht erlangen, da der Überdruck des Wasserstoffs einseitig zur Wirkung kommt; erst nach dem Öffnen des Hahnes *H* erlangt das Quecksilber in beiden Teilen des Eudiometers eine gleiche Höhe. Wird nun der Zweiweghahn geschlossen[2]), so ist damit das ursprünglich beabsichtigte Wasserstoff-Volum von 8,92 ccm abgesondert und muß nun mit Luft[3]) gemischt werden. Um

[1]) Der Zweighahn kommuniziert in diesem Falle mittels seiner Hauptbohrung mit dem Eudiometer, wobei die Nebenbohrung des Hahnes geschlossen ist.

[2]) Hierdurch wird die weitere Bohrung des Zweiweghahnes abgesperrt, die engere geöffnet.

[3]) Da die Explosionsempfindlichkeit des Gasgemisches, durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft, in nicht geringem Grade beeinflußt wird

dies zu bewirken, beseitigt man den Wasserstoff aus dem Gefäße *C*, indem durch letzteres Luft geleitet wird.[1]) Man entfernt den Kautschukschlauch *S*, öffnet den Hahn *G* und führt bei *L* die Luft in den Apparat ein. Diese strömt durch das Gefäß *C* und das Rohr *Z*, wenn der Hahn *F* offen ist, beim Schließen des letzteren nur durch das Rohr *Z*, und verläßt den Apparat durch die Nebenbohrung des Zweighahnes. In kürzester Zeit ist aus dem Gefäße *C* und der Röhre *Z* aller Wasserstoff verdrängt; es wird der Hahn *F* und der Hahn *G* geschlossen, womit 50,8 ccm Luft abgesondert[2]) werden. Man hat nun die 50,8 ccm Luft mit den 8,92 ccm Wasserstoff zu mischen, was durch Öffnen des Zweiweghahnes und Heben der Flasche *X* bewirkt werden kann. Es steigt hierdurch das Quecksilber in beiden Teilen des Eudiometers, der Wasserstoff gelangt allmählich[3]) in die Röhre *Z*, von da in das Gefäß *C* und mengt sich hier mit der Luft.[4]) Hat das Quecksilber die Spitze der Röhre *Z* erreicht, dann senkt man die Flasche so lange, bis der ursprüngliche Höhenstand des Quecksilbers wieder erreicht wird, wiederholt diesen Vorgang noch zweimal, wodurch die gleichförmige Mischung der Gase bewerkstelligt ist.[5]) Von diesem Gemenge sondert man, durch Schließen des Zweiweghahnes[6]), einen Teil im Eudiometer

---

und vollständig trockene Luft, nur sehr umständlich zu beschaffen ist, wurde die Luft, damit sie, wenn auch noch geringen, so doch möglichst gleichen Feuchtigkeitsgehalt besitze, in allen Fällen über konzentrierte Schwefelsäure geleitet, die vermittelst Glasperlen in Glastürmen zur Wirksamkeit gelangte.

[1]) Dies kann mit Hilfe eines Gasometers geschehen; bei den vorliegenden Untersuchungen wurde ein Trommelgebläse verwendet.

[2]) Es wird hierdurch die Hauptbohrung des Zweiweghahnes in lotrechte Lage gebracht, wodurch die Gase ineinander strömen können; die Nebenbohrung des Zweiweghahnes ist hierbei geschlossen.

[3]) Die Bewegungen mit der Flasche dürfen nicht zu rasch erfolgen, da sonst die Hähne unverläßlich werden.

[4]) Während das steigende Quecksilber den Wasserstoff durch die Röhre *Z* in das Gefäß *C* preßt, sinkt das in diesem Gefäße vorhandene Quecksilber und wird in die Flasche *Y* gehoben.

[5]) Bei richtigem Gange der Untersuchung muß sich das Quecksilber auf denselben Teilstrich, wie vorher, einstellen.

[6]) Er wird um 90° gedreht. Hierdurch schließt sich seine Hauptbohrung und öffnet sich seine Nebenbohrung.

ab[1]) und läßt durch diesen, mit Zuhilfenahme eines Induktionsapparates, den Funken überspringen.[2]) Im vorliegenden Falle, da das Gasgemenge aus 8,92 ccm Wasserstoff und 50,8 ccm Luft besteht und demnach 14,94 $^0/_0$ Wasserstoff enthält, bewirkt der Funke eine Explosion. Das Quecksilber im Eudiometerrohr *B* wird plötzlich niedergepreßt und im Eudiometerrohr *A* emporgeschleudert.[3]) Nachdem es zur Ruhe gekommen ist, wird die eingetretene Kontraktion und die Bildung von Wasser ersichtlich. Um einen weiteren Versuch ausführen zu können, muß das Wasser beseitigt werden, was mittels Durchleiten von Luft ziemlich rasch zu erreichen ist. Hierzu wird der Zweiweghahn geöffnet, die Flasche *X* so tief gestellt, daß das Quecksilber aus dem Eudiometer vollständig durch die Röhre *J* abfließen kann. Dann verbindet man den Kautschukschlauch von einer Saugpumpe mit der Röhre *L*, öffnet den Hahn *G* und schließt den Hahn *F*. Eine weitere Erscheinung bei diesen Untersuchungen ist das Auftreten von Bläschen an den Wandungen des Eudiometers. Diese Luftbläschen beseitigt man aus dem Eudiometerrohr *B* durch entsprechendes Heben und Senken der Flasche *X*, bezw. des Quecksilbers, dagegen jene aus der Eudiometerröhre *A* durch Neigen des Apparates, wobei, wenn der Wert der Kontraktion zu bestimmen ist, der Zweiweghahn nicht geöffnet werden darf.

---

[1]) Man kann diese Versuche auch so ausführen, daß das abgesonderte Explosionsgemenge bei allen Bestimmungen das gleiche bleibt. Von vornherein wird in solchen Fällen ein größeres Volumen des Explosionsgemenges abgesondert und der vorhandene Überschuß aus dem Apparat entfernt. Um dies zu bewerkstelligen, muß die Einstellungsvorrichtung der Flasche *X* für das Einheitsmaß vorgerichtet sein und die Flasche für kurze Zeit auf diese Unterlage übertragen werden. Das steigende Quecksilber verdrängt dann einen Teil des Explosionsgemisches durch die Nebenbohrung des Zweiweghahnes, wenn dieser um 90° nach links gedreht wird.

[2]) Zu den vorliegenden Untersuchungen, welche mehrere Monate in Anspruch nahmen, schien es vorteilhafter, den Gassenstrom zu ververwenden und den Rheostaten von Max Kohl in Chemnitz einzuschalten.

[3]) Die Glasstärke des Eudiometers ist die übliche und hinlänglich widerstandsfähig; bei den zahlreichen Versuchen wurde das Eudiometer nie beschädigt.

Nach diesem Vorgange wurde zunächst die untere Explosionsgrenze des Wasserstoffs bestimmt. Die hierbei erhaltenen Werte waren folgende:

| Wasserstoff | | Luft | | Wasserstoff | Gemenge |
|---|---|---|---|---|---|
| Teilstriche | ccm | Teilstriche | ccm | Prozent-gehalt | Funken-wirkung |
| 6,0 | 3,84 | 9,0 | 50,8 | 7,03 | keine |
| 7,0 | 5,11 | „ | „ | 9,14 | „ |
| 7,2 | 5,36 | „ | „ | 9,73 | „ |
| 7,4 | 5,62 | „ | „ | 9,96 | Explosion |

Aus diesen Versuchsergebnissen[1]) resultiert, daß die untere Explosionsgrenze des Wasserstoffs zwischen 9,73 % und 9,96 % liegt.

Für die obere Explosionsgrenze des Wasserstoffs wurden folgende Zahlen erhalten:

| Wasserstoff | | Luft | | Wasserstoff | Gemenge |
|---|---|---|---|---|---|
| Teilstriche | ccm | Teilstriche | ccm | Prozent-gehalt | Funken-wirkung |
| 13,0 | 12,73 | 1,0 | 6,2 | 67,25 | keine |
| 12,5 | 12,095 | „ | „ | 66,11 | „ |
| 12,0 | 11,46 | „ | „ | 64,89 | „ |
| 11,5 | 10,83 | „ | „ | 63,58 | „ |
| 11,2 | 10,44 | „ | „ | 62,75 | Explosion |

aus welchen sich der Grenzwert zwischen 62,75 % und 63,58 % ergibt.

Um die Explosionsgrenzen des Leuchtgases[2]) aufzufinden, wurde dieses unmittelbar aus der Gasleitung entnommen und mittels des Kautschukschlauches *R* durch die Röhre *K* in den

---

[1]) Bei allen diesen Bestimmungen, die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausgeführt wurden, ist jedesmal sowohl die Temperatur, als auch der Druck beobachtet worden. Ihre Angabe fehlt, weil sie für diese Untersuchungen kaum zu berücksichtigen sind.

[2]) Das zu den Untersuchungen verwendete Leuchtgas stammt aus den städtischen Gaswerken.

Apparat geleitet. Die Versuchsresultate zur Feststellung der unteren Explosionsgrenze sind folgende:

| Leuchtgas | | Luft | | Leuchtgas | Gemenge |
|---|---|---|---|---|---|
| Teilstriche | ccm | Teilstriche | ccm | Prozent-gehalt | Funken-wirkung |
| 6,0 | 3,84 | 9,0 | 50,8 | 7,03 | Explosion |
| 5,8 | 3,59 | " | " | 6,56 | " |
| 5,6 | 3,33 | " | " | 6,16 | " |
| 5,4 | 3,08 | " | " | 5,71 | " |
| 5,2 | 2,82 | " | " | 5,27 | " |
| 5,0 | 2,57 | " | " | 4,84 | " |
| 4,8 | 2,32 | " | " | 4,30 | keine |

aus welchen folgt, daß diese auf den Wert zwischen 4,36 % und 4,82 % weisen.

Die obere Explosionsgrenze des Leuchtgases ergibt sich aus folgenden Versuchen:

| Leuchtgas | | Luft | | Leuchtgas | Gemenge |
|---|---|---|---|---|---|
| Teilstriche | ccm | Teilstriche | ccm | Prozent-gehalt | Funken-wirkung |
| 10,0 | 8,92 | 5,0 | 27,2 | 24,69 | keine |
| 9,8 | 8,67 | " | " | 24,16 | " |
| 9,6 | 8,41 | " | " | 23,63 | " |
| 9,5 | 8,29 | " | " | 23,35 | Explosion |

und liegt zwischen 23,35 % bis 23,63 %.

Die Untersuchung des Sumpfgases[1]) auf seine untere Explosionsgrenze weist folgende Werte auf:

[1]) Das Sumpfgas wurde aus Aluminiumcarbid (E. Merck, Darmstadt) dargestellt. In einen Kochkolben von 1,5 Liter Inhalt bringt man 150 g Carbid, das man mit auf 40° erwärmtem Wasser übergießt. Der Kolben trägt einen durchbohrten Pfropf, durch den luftdicht ein Glasrohr geht, welches mit einem Kautschukschlauch verbunden ist. Das Gas entwickelt sich anfangs langsam, verdrängt die Luft aus dem Kolben, als auch aus der Röhre, sowie aus dem Schlauche und gelangt, durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, in den Gasometer, von wo es für die Versuche entnommen wird. Da bei der Entwicklung dieses Gases die Reaktion immer lebhafter wird, empfiehlt es sich, den Kolben von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser zu tauchen.

| Sumpfgas | | Luft | | Sumpfgas | Gemenge |
|---|---|---|---|---|---|
| Teilstriche | ccm | Teilstriche | ccm | Prozent-gehalt | Funken-wirkung |
| 6,0 | 3,84 | 9,0 | 50,8 | 7,08 | Explosion |
| 5,5 | 3,21 | " | " | 5,93 | " |
| 5,0 | 2,75 | " | " | 4,82 | " |
| 4,7 | 2,19 | " | " | 4,13 | " |
| 4,5 | 1,94 | " | " | 3,67 | " |
| 4,3 | 1,67 | " | " | 3,20 | keine |

welche Werte der Explosionsgrenze zwischen 3,20—3,67 % entsprechen.

Die obere Explosionsgrenze des Sumpfgases ergibt sich aus folgenden Bestimmungen:

| Sumpfgas | | Luft | | Sumpfgas | Gemenge |
|---|---|---|---|---|---|
| Teilstriche | ccm | Teilstriche | ccm | Prozent-gehalt | Funken-wirkung |
| 8,0 | 6,38 | 9,0 | 50,8 | 11,16 | keine |
| 7,0 | 5,11 | " | " | 9,14 | " |
| 6,8 | 4,86 | " | " | 8,71 | " |
| 6,6 | 4,60 | " | " | 8,31 | " |
| 6,4 | 4,35 | " | " | 7,88 | " |
| 6,2 | 4,09 | " | " | 7,46 | Explosion |

aus welchen sich für die Explosionsgrenze der Wert von 7,46—7,88 % ergibt.

Bei der Ermittelung der Explosionsgrenzen des Acetylens[1]) zeigen sich eine Reihe bemerkenswerter Erscheinungen. Zunächst vergrößert sich, wenn geringere Mengen von Acetylen in Anwendung kommen, das Gasvolum nach der Explosion nicht, es tritt vielmehr eine Kontraktion ein.[2]) Diese beginnt

[1]) Das Acetylen wurde aus dem im Handel (W. J. Rohrbecks Nachfolger in Wien) vorkommenden Calciumcarbid dargestellt. Es diente hierzu eine in kaltem Wasser kühl gehaltene Tropfvorrichtung, und ein Apparat, bestehend aus zwei, je 15 Liter fassenden, vermittelst ihrer Tuben und einen Kautschukschlauchs kommunizierenden Glasflaschen. Zu den Versuchen wurde über Chlorcalcium getrocknetes Acetylen verwendet.

[2]) Diese Erscheinung dürfte wohl auf den Umstand zurückzuführen sein, daß das Explosionsgemenge verhältnismäßig klein ist und das entstehende Wasser das gleichzeitig gebildete Kohlendioxyd zum teil absor-

mit der unteren Explosionsgrenze des Acetylens und hält an bis zu einem Gehalt dieses Gases zwischen 6,38 % und 7,03 %. Dann folgt bei Explosionen mit mehr Acetylengehalt eine Vergrößerung des rückständigen Volums, welche ihre Grenze zwischen 7,03 % und 41,92 % hat. Zwischen 41,92 % und 49,79 % Acetylengehalt konnte weder eine Kontraktion, noch eine Expansion mit Sicherheit beobachtet werden. Endlich tritt bei 49,79 % Acetylen bis zur oberen Explosionsgrenze dieses Gases stets schwache Kontraktion ein. Kennzeichnend ist ferner, daß der größte Teil der Explosionserscheinungen von Rußabscheidung und zum geringen Teil von der Bildung trockener Destillationsprodukte begleitet wird.[1] Die Grenze der Rußbildung liegt zwischen 9,33 % und 9,82 % Acetylen und reicht bis zur oberen Explosionsgrenze dieses Kohlenwasserstoffs.

Die untere Explosionsgrenze des Acetylens wird aus folgenden Versuchsergebnissen ersichtlich:

| | | Luft.[2] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acetylen | | Erste Füllung | | Zweite Füllung | | Acetylen | Gemenge |
| Teilstriche | ccm | Teilstriche | ccm | Teilstriche | ccm | Prozentgehalt | Funkenwirkung |
| 6,0 | 3,84 | 9,0 | 50,8 | 1,0 | 6,2 | 2,67 | Explosion |
| 5,5 | 3,21 | „ | „ | „ | „ | 2,08 | „ |
| 5,3 | 2,95 | „ | „ | „ | „ | 1,77 | „ |
| 5,1 | 2,697 | „ | „ | „ | „ | 1,53 | keine |

sie liegt zwischen 1,53 % und 1,77 %.

---

biert. Das weitere Verhalten des Gasgemenges nach der Explosion, hinsichtlich seiner Expansion oder Kontraktion, wird durch die teilweise Abscheidung des Kohlenstoffs verursacht, wodurch einerseits weniger Kohlenstoff und verhältnismäßig mehr Wasserstoff zur Verbrennung kommt.

[1]) Aus diesem Grunde ist es sehr umständlich, die obere Explosionsgrenze des Acetylens zu ermitteln; es muß nach jeder Bestimmung das Eudiometer gereinigt werden, meistens gelingt dies durch Auswaschen mit Schwefelammonium, oft muß zu diesen Zwecken auch noch konzentrierte Schwefelsäure in Anwendung kommen.

[2]) Die Berechnung des Prozentgehaltes an Acetylen im Explosionsgemenge, wenn beispielsweise 3,84 ccm Acetylen mit mehr Luft gemengt wird, als das Gefäß *C* Luft faßt, und zwar zuerst mit 50,8 ccm und dann

Die obere Explosionsgrenze des Acetylens ergibt sich aus folgenden Daten:

| Acetylen | | Luft | | Acetylen | Gemenge |
|---|---|---|---|---|---|
| Teilstriche | ccm | Teilstriche | ccm | Prozentgehalt | Funkenwirkung |
| 10,5 | 9,56 | 1,0 | 6,2 | 60,65 | keine |
| 10,0 | 8,92 | " | " | 58,99 | " |
| 9,9 | 8,79 | " | " | 58,65 | " |
| 9,7 | 8,54 | " | " | 57,95 | Explosion |

und entspricht dem Wert von 57,95 % bis 58,65 %.

Die folgende Zusammenstellung der durchgeführten Untersuchungen gestattet die Explosionsgrenzen der verschiedenen Gasgemenge miteinander zu vergleichen:

| Gasart | untere Explosionsgrenze in % | obere Explosionsgrenze in % |
|---|---|---|
| Wasserstoff | 9,73—9,96 | 62,75—63,58 |
| Leuchtgas | 4,36—4,82 | 23,85—23,63 |
| Sumpfgas | 3,20—3,67 | 7,46— 7,88 |
| Acetylen | 1,53—1,77 | 57,95—58,65 |

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß bezüglich der Explosionsempfindlichkeit das Acetylen obenan steht, das Sumpfgas um 2,1, das Leuchtgas um 2,8 und der Wasserstoff um 6,4 mal weniger reaktionsfähig ist, während bezüglich des Explosionsgebietes dieser Gase das Sumpfgas den kleinsten Umfang besitzt und dieses vom Leuchtgas um 4,21, vom Wasserstoff um 12,7 und vom Acetylen um 13,5 mal übertroffen wird.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im Januar 1907.

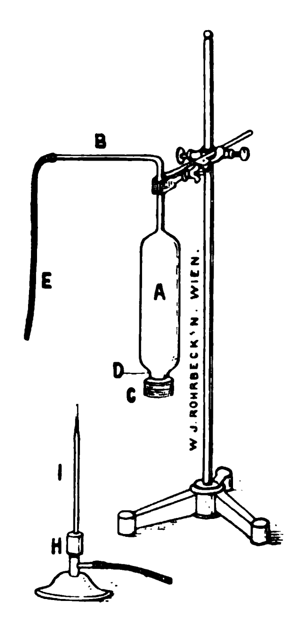
mit 6,2 ccm, ergibt sich in folgender Weise: wenn 3,84 ccm Acetylen mit 50,8 ccm Luft gemengt werden, so befinden sich nach der Mengung in dem Raume, der 3,84 ccm faßt, 0,269 ccm Acetylen. Diese Menge findet man aus der Proportion: $(3,84 + 50,8) : 3,84 = 3.84 : x$, oder $54,64 : 3,84 = 3,84 : x$, mithin ist $x = 0,269$. Das Übrige ist: $3,84 - 0,269 = 3,571$ ccm Luft. Dazu kommt die nachträglich beigemengte Luft von 6,2 ccm. Das nun durch Mischung entstandene Explosionsgemenge besteht demnach aus 0,269 ccm (Acetylen) + 3,571 ccm (Luft) + 6,2 ccm (Luft) = 10,04 ccm, in welchem 2,67 % Acetylen enthalten sind, welche sich aus der Proportion: $10,04 : 0,269 = 100 : x$ ergeben.

mündung des Flämmchens so hoch gehoben wird, daß sie nicht nur die Röhre *A* der Länge nach passiert, sondern auch die über dieser sich befindende Röhre samt ihrer gelbleuchtenden Flamme und an die Luft gelangt.[1])

---

## II. Die Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoff und des Sauerstoffs in Wasserstoff.

Zur Ausführung dieses Versuches dient die durch nebenstehende Zeichnung veranschaulichte Vorrichtung. Sie besteht aus der Glasröhre *A*[2]), welche auf der einen Seite *D* enger[3]) wird und mit einem Meerschaumring *C*[4]) mündet, nach der anderen Seite mit einem rechtwinklig gebogenen Rohr *B*[5]) endet; ferner aus dem Brenner *H*[6])




---

[1]) Da eine solche lange Röhre in der Handhabung Unzukömmlichkeiten verursacht, empfiehlt sich, zu diesem Versuche die rechtwinklig gebogene Glasröhre *F*, welche mit einem Platinröhrchen an einem Ende versehen ist, zu verwenden. Die Röhre ist 4 mm weit und jener Teil derselben, welcher die Platinspitse trägt, hat die Länge von 18 cm, der andere Teil die Länge von 25 cm. Läßt man vermittelst eines Kautschukschlauches das Leuchtgas in diese Röhre strömen, so kann man durch Regeln der Strömung und Entzünden des Gases ein kleines gelbleuchtendes Leuchtgasflämmchen herstellen, welches von unten in die blauleuchtende und abwechselnd von oben in die gelbleuchtende Flamme eingeführt werden kann, um den angeführten Nachweis bequem zur Anschauung zu bringen.

[2]) Die Röhre *A* ist 4 cm weit und 15 cm lang.

[3]) Die engere Röhre *D* hat den Durchmesser von 2,5 cm.

[4]) Der Meerschaumring ist 2 cm breit und 3 mm dick.

[5]) Das rechtwinklig gebogene Rohr hat die Länge von 16 cm und ist in der Mitte gebogen; sie ist 5 mm weit.

[6]) Die Höhe des Brenners beträgt 12 cm.

mit dem Glasrohr *J*[1]), dessen Ende mit einem Röhrchen aus Platin mündet.

Um den Apparat zu handhaben, wird er durch eine Klemme an der Röhre *B* derart an ein Stativ befestigt, daß die Röhre *A* eine lotrechte Richtung erhält und der Meerschaumring *C* die unterste Stelle einnimmt. Man leitet durch die Röhre *B* mit Hilfe eines Kautschukschlauches, etwa aus einem Gasometer, Sauerstoff in den Apparat[2]), bis die Luft aus letzterem verdrängt wurde. Ohne das weitere Ausströmen des Sauerstoffs zu behindern, wird der Wasserstoff aus einem Kippschen Apparate mittels eines Kautschukschlauches in den Brenner *H* geleitet, an der Mündung der Platinspitze entzündet und die Flamme in das Rohr *A* eingeführt, wo sie als Flamme des verbrennenden Wasserstoffs in Sauerstoff sichtbar wird.

Leitet man durch das Rohr *B* Wasserstoff und durch den Brenner *H* Sauerstoff, indem man die Zuleitungsschläuche wechselt, so muß der Wasserstoff, nachdem er aus der Röhre *A* die Luft verdrängt hat, angezündet werden; die Flamme wird den Meerschaumring *C* umspielen. Während diese Erscheinung andauert, prüft man den aus der Platinspitze des Brenners ausströmenden Sauerstoff auf seine Reinheit und bringt das Brennerende in die Röhre *A*, in welcher die Flamme des verbrennenden Sauerstoffs im Wasserstoff sehr deutlich erscheint.[3]) Bei diesen Versuchen ist darauf zu achten, daß die Zuströmung der Wasserstoffmenge jene des Sauerstoffs etwa um das doppelte übertrifft, da sonst die Flammenerscheinungen sehr beeinträchtigt werden.

---

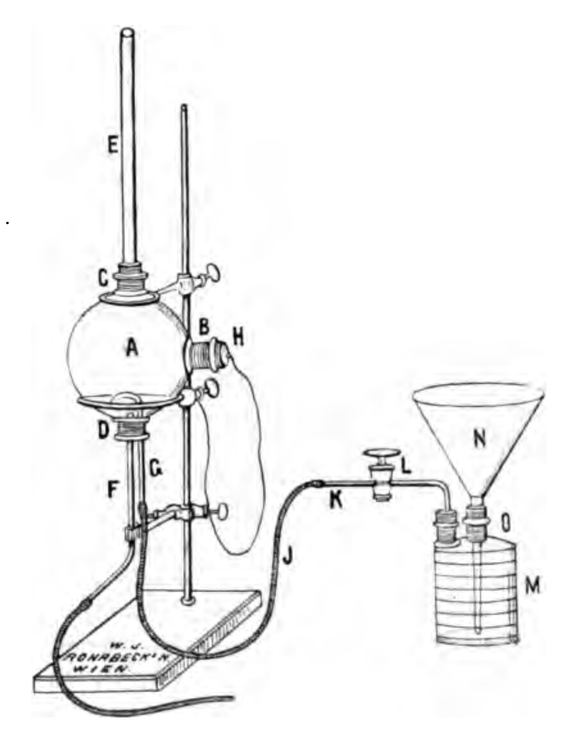
[1]) Die Glasröhre hat die Weite von 3 mm und die Länge von 10 cm; sie trägt eine aus Platinblech hergestellte Spitze.

[2]) Zur Richtschnur für die Stromgeschwindigkeit erfolgt die Gaszuleitung durch einen Glucker, der Wasser enthält.

[3]) Die Wasserbildung wirkt bei diesen Versuchen nicht störend, da die Röhre *A* sehr heiß und das Verbrennungsprodukt flüchtig wird.

## III. Explosionsapparat mit veränderlicher Explosionswirkung.

Wie aus der nebenstehenden Abbildung zu ersehen ist, besteht die Vorrichtung[1]) aus dem Glasballon *A*[2]) mit drei Tuben *C*, *B* und *D*.[3]) Durch den Tubus *D* ragt frei die




Röhre *F* in den Ballon, und neben dieser Röhre ist die an einem Ende hakenförmig gebogene Röhre *G*[4]) in den Ballon eingehängt. Ferner befindet sich im Tubus *C* ein luftdicht

---

[1]) Der Fassungsraum des Ballons *A* beträgt 1 Liter.

[2]) Der Tubus *B* ist 3 cm hoch und 3 cm weit. Die Tuben *C* und *D* sind je 2 cm hoch und 2 cm weit.

[3]) Die Röhre *F* hat die Länge von 20 cm und ist 8 mm weit. Diese wird an der Spitze enger und hat dort die Weite von 3 mm; das andere Ende ist etwas gebogen zur bequemen Anbringung eines Kautschukschlauches.

[4]) Dieses Rohr hat die Länge von 15 cm und ist 3 mm weit.

passender Kautschukpfropf, durch welchen das Glasrohr $E$[1]) dicht schließend eingefügt ist, und endlich verschließt der Pfropf $H$ den Tubus $B$, ersterer steht mit einer etwa 50 cm langen Schnur in Verbindung, die an das Stativ des Apparates angebunden ist. Weiteres reiht sich an diese Vorrichtung, vermittelt durch einen Kautschukschlauch eine Woulfsche Flasche[2]), welche einen Trichter[3]) und eine Gasausströmungsröhre $K$[4]) besitzt.

Die einschlägigen Versuche mit diesem Apparate werden in folgender Weise ausgeführt:

Zunächst wird das Rohr $G$ ausgehängt und in das Rohr $F$ Leuchtgas eingeleitet. Dieses dringt in den Ballon, und da der Tubus $B$ durch den Pfropf $H$ verschlossen ist, kann das Gas nur durch das Rohr $E$ ins Freie gelangen. Zündet man dieses an, so beobachtet man an der oberen Mündung der Röhre eine gelbleuchtende Flamme, die anfänglich wenig Leuchtkraft besitzt, da im Ballon verhältnismäßig viel Luft vorhanden ist, bald nimmt aber die Flamme eine intensivere gelbe Färbung an; die volle Leuchtkraft kann sie aber nicht erlangen, weil das strömende Leuchtgas durch den unteren Tubus fortwährend Luft ansaugt und stets mit Luft gemengt zur Verbrennung kommt. Wenn die Flamme unter den gegebenen Umständen ihre höchste Leuchtkraft erlangt hat, was nach wenigen Minuten der Fall ist, schließt man den Hahn der Gasleitung. Hierdurch wird die Flamme plötzlich um etwa ein Drittel kürzer und verliert immer mehr an Höhe und Leuchtkraft; nach kurzer Zeit verwandelt sie sich in eine blauleuchtende Flamme mit einer gelbleuchtenden Spitze.

---

[1]) Die Länge dieses Rohres beträgt 30 cm; es ragt 2 cm tief in den Ballon und ist 10 mm weit.

[2]) Die Woulfsche Flasche faßt 0,75 Liter; sie hat zwei Hälse von je 2 cm Weite und Höhe. Durch den einen ist mittels eines Kautschukpfropfes luftdicht ein Trichterrohr eingesetzt und reicht bis zum Boden der Flasche, durch den anderen geht ein ebenso gedichtetes Gasleitungsrohr.

[3]) Der Rand des Trichters hat 12 cm im Durchmesser, die Höhe desselben beträgt 24 cm und seine Röhre ist 8 mm weit.

[4]) Dieses Rohr ist an einem Ende rechtwinklig gebogen; seine Weite beträgt 6 mm, die Länge 10 cm. Das Rohr besitzt einen Hahn, dessen Bohrung 1 mm im Durchmesser entspricht.

Diese verschwindet auch bald und es tritt die Spaltung der Flamme ein, indem sich die blaue Falmme allmählich in zwei Flammen teilt, in eine größere, äußere und eine kleinere, innere Flamme.[1]) Endlich tritt die Flammentrennung ein[2]), indem die äußere Flamme auf der Mündung der Röhre sitzen bleibt, während die innere mit zunehmender Geschwindigkeit die Röhre hinunter gleitet und das Gemenge von Luft und Leuchtgas im Ballon unter heftiger Explosion entzündet, wobei der Pfropf aus dem Tubus hinaus geschleudert wird.

Setzt man auf die obere Mündung der Röhre *E* eine Siebkappe, etwa eine solche aus Eisendraht, und leitet den früher erwähnten Versuch wieder ein, so wiederholen sich die beobachteten Erscheinungen bis auf die Flammentrennung. Diese kann nicht zustande kommen, weil das Sieb die innere Flamme nicht durchläßt; es entzieht derselben so viel Wärme, daß sie erlöschen muß, und es kann demnach auch keine Explosionswirkung stattfinden.'

Um mit Hilfe dieser Vorrichtung nach Belieben schwächere oder stärkere Explosionen bewirken zu können, hat man, während des früher besprochenen Ganges des Versuches, entweder Kohlendioxyd oder Sauerstoff[3]) in den Ballon einzuleiten. Es geschieht dies in folgender Weise:

Man füllt die Woulfsche Flasche bis zu den Hälsen mit Wasser an, verbindet den von den Röhren *G* und *K* beseitigten Kautschukschlauch *J* mit einem Kohlendioxyd-Entwickler, treibt aus dem Schlauch die Luft aus und verbindet ihn dann mit der Röhre *K*, deren Hahn geöffnet wird.

---

[1]) Über Spaltung und Trennung der Flamme siehe dies. Journ. [2] 44, 246 (1891).

[2]) Das Jenaer Glas bewährt sich bei diesen Versuchen als sehr widerstandsfähig, und hat zudem die Eigenschaft, bei diesen Versuchen die Flammenfärbung nicht zu beeinträchtigen, so daß die Flammenspaltung und Trennung sehr deutlich sichtbar wird. Bei Anwendung gewöhnlichen Glases müßte die obere Mündung des Glasrohres mit einem metallenen Winkelreif aus Messing, besser aus Eisen oder Nickel versehen sein.

[3]) Statt dieser Gase kann man auch andere verwenden, z. B. Stickstoff und Lustgas usw.

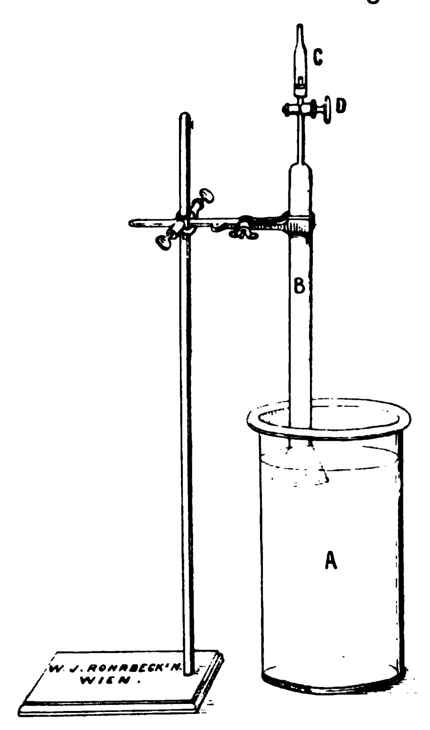
Durch das Einströmen dieses Gases in die Woulfsche Flasche wird das Wasser in der Flasche fallen und im Trichterrohr steigen. Der Versuch erfordert etwa 114 ccm Kohlendioxyd. Sobald sich diese Menge des Gases in der Flasche angesammelt hat, was an einer Marke erkennbar ist, wird der Hahn geschlossen, damit ist das erforderliche Volumen von Kohlendioxyd unter dem Druck der Wassersäule des Trichterrohres abgesondert. Man streift nun den Kautschukschlauch von dem Gasentwickler ab, bringt das Ende desselben mit der Röhre $G$ in Verbindung und hängt sie in den Ballon ein. Wenn nun unter diesen Umständen der Explosionsversuch eingeleitet wird und man in dem Augenblick, da die gelbleuchtende Spitze in der Flamme gerade noch sichtbar ist, den Hahn $L$ öffnet, so treibt der Druck der Wassersäule in der Trichterröhre das Kohlendioxyd in den Ballon und mischt sich dort mit den übrigen Gasen Dieser Vorgang behindert keineswegs das Auftreten der Flammenspaltung und Flammentrennung; die Reaktionswirkung im Ballon ist jedoch so weitgehend gedämpft, daß sie nur mehr als schwaches Geräusch wahrnehmbar wird.

In ganz ähnlicher Weise geht man vor, wenn man die Explosionswirkung zu verstärken beabsichtigt. Man sondert zu diesem Zweck etwa 60 ccm Sauerstoff in der Woulfschen Flasche ab und leitet das Gas unter den früher erwähnten Umständen in den Ballon ein. In diesem Falle gleitet die innere Flamme besonders rasch durch die Röhre in den Ballon, und die Explosion ist, wenn auch vollkommen gefahrlos, sehr heftig; das Nichteinhalten des hier angeführten Verhältnisses zwischen dem Fassungsraum des Ballons und der Menge des Sauerstoffs, indem eine größere Menge dieses Gases in Verwendung käme, würde, abgesehen von den nachteiligen Folgen für das Gehör, leicht auch die Zertrümmerung des Apparates zur Folge haben. Innerhalb der angeführten Grenzen können aber Kohlendioxyd und Sauerstoff in den verschiedensten Mengenverhältnissen zur Reaktion gebracht werden; man erreicht hierdurch mannigfaltige Abstufungen der Explosionswirkung.

---

## IV. Zur Abscheidung des Wasserstoffs aus Wasser mittels Natrium.

Dieser Versuch läßt sich bequem und gefahrlos vermittelst der, durch nebenstehende Zeichnung veranschaulichten




Vorrichtung ausführen. Sie besteht aus einem Glascylinder *A* [1]) und der Röhre *B* [2]), welch letztere durch eine Klemmvorrichtung an ein eisernes Stativ befestigt ist. Diese Röhre mündet nach unten mit einem Trichter[3]), nach oben verjüngt sie sich zu einer engeren Röhre[4]), die den Hahn *D*[5]) trägt;

[1]) Der Cylinder hat die Höhe von 34 cm und ist 17 cm weit.

[2]) Die Länge der Röhre beträgt 30 cm; ihre Weite 2,5 cm.

[3]) Die Höhe des Trichters beträgt 4,5 cm. Der Durchmesser des Trichterrandes entspricht 6 cm.

[4]) Die Röhre hat die Länge von 6 cm; sie besitzt an ihrem oberen Drittel den Hahn *D*.

[5]) Die Bohrung des Hahnes beträgt 1 mm im Durchmesser.

das nach oben gerichtete Ende der Röhre geht durch einen Kautschukpfropf, auf den, dicht angepaßt, die Röhre *C*[1]) aufsitzt, welche mit einem Platinröhrchen endet.

Zur Ausführung des Versuches wird der Glascylinder bis auf etwa 4 cm unterhalb des Randes mit Wasser angefüllt, dann der Hahn des Trichterrohres geschlossen und die Luft aus der Röhre durch Eingießen von Wasser vollständig verdrängt. Mittels einer Glasplatte, die auf die Trichteröffnung geschoben wird, schließt man die Röhre ab, dreht sie dann um und stellt sie derart in das Wasser, daß sie lotrecht durch die Klemmvorrichtung befestigt, mit dem Trichter etwa 4 cm tief, unter dem Wasserspiegel zu stehen kommt.[2])

Das zum Zersetzen des Wassers erforderliche Natrium[3]) wird sodann in einem Kupferdrahtnetz eingewickelt[4]) und mit einer Zange rasch in das Wasser unter den Trichter gebracht, worauf der sich entwickelnde Wasserstoff allmählich das Trichterrohr füllt.[5]) Nachher öffnet man die Klemme des Trichterrohres und senkt letzteres so tief in den Glascylinder, bis der Trichter auf den Boden des Gefäßes aufstößt, und befestigt neuerdings die Trichterröhre in lotrechter Stellung durch die Klemmvorrichtung. Der in der Trichterröhre angesammelte Wasserstoff steht nun unter dem Druck der Wassersäule des Glascylinders und wird beim Öffnen des Hahnes aus der Spitze des Platinröhrchens entweichen und angezündet entflammen. Würde die bei diesem Versuche auftretende Flamme eine schwach blauleuchtende Färbung annehmen, so wäre damit die Bildung von Wasserstoff durch

---

[1]) Die Höhe dieser Röhre, die mit dem Platinröhrchen mündet, beträgt 7 cm, ihre Weite entspricht 1,5 cm.

[2]) Bei diesem Vorgange ist sorgfältig darauf zu achten, daß keine Bläschen in die Röhre kommen, da diese möglicherweise im weiteren Verlauf des Versuches zu einer Explosion führen könnten.

[3]) Das Stücken Natrium entspricht etwa einer größeren Bohne und wird in üblicher Weise von Steinöl und von den Krusten befreit.

[4]) Die Größe des Drahtnetzes beträgt 4 ccm; es ist sehr feinmaschig und muß bei Benutzung vollkommen trocken sein.

[5]) Beim Füllen der Trichterröhre bleibt meistens im engeren Teil derselben Wasser an den Wandungen der Röhre haften, welches durch Schütteln und Klopfen entfernt werden muß.

diese Reaktion veranschaulicht, allein die Färbung dieser Flamme erscheint intensiv wachsgelb; diesem Versuche muß daher die Erläuterung der Flammenreaktion auf Natrium vorausgeschickt werden.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im Januar 1907.

---

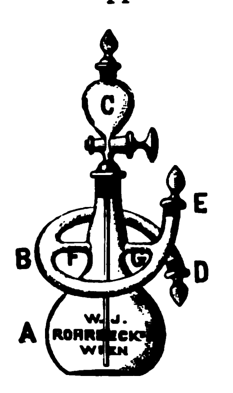
# Laboratoriumsapparate;[1])

von

**Nic. Teclu.**

## I. Zur quantitativen Bestimmung des Kohlendioxyds.

Durch nebenstehende Abbildung wird eine neue Form[2]) eines Apparates veranschaulicht, der zur quantitativen Bestimmung des Kohlendioxyds dient. Seine Einrichtung ist aus der Zeichnung leicht verständlich, bis auf die hier gewählte Verbindung zwischen der mit Chlorcalcium gefüllten gewundenen Röhre *B*[3]) und dem Hals des Kölbchens *A*. Diese ist durch die horizontalen Röhren *G* und *F* vermittelt, von welchen die Röhre *G* offen ist und die Kommunikation des Kölbchens mit der gewundenen Röhre herstellt, während die Röhre *F* dort, wo sie mit der Röhre *B* zusammentrifft, zugeschmolzen ist und keinen Durchlaß gewährt. Es gelangt demnach, bei der Ausführung der Analyse das sich ent-



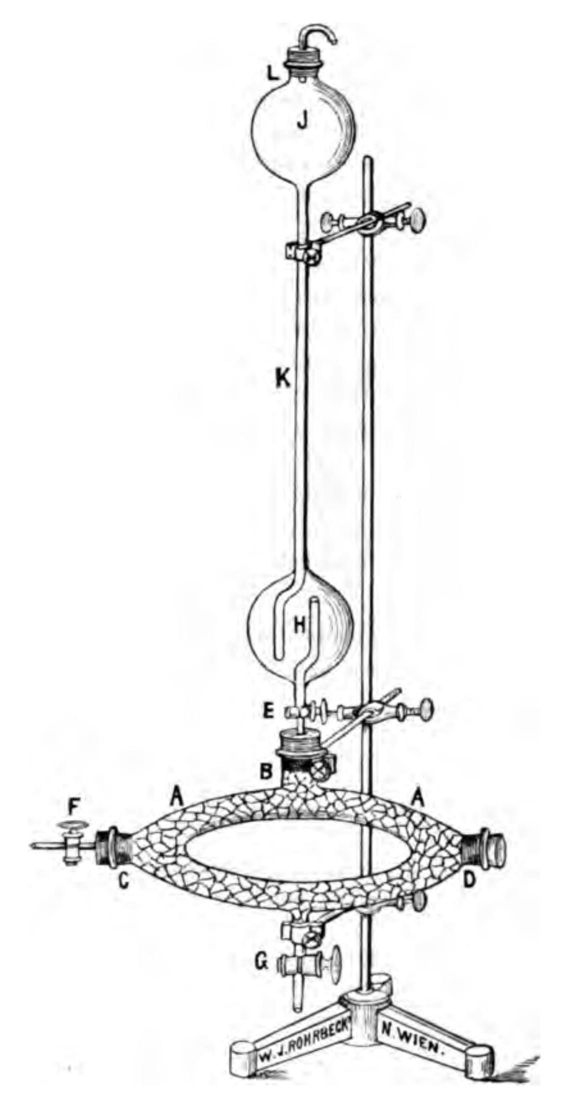

---

[1]) Diese Apparate werden in Leipzig von Franz Hugershoff, in Wien von W. J. Rohrbecks Nachfolger angefertigt.

[2]) Siehe Fresenius: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, I. Bd., S. 448 (Anmerkung).

[3]) An den Enden der Röhre *B* ist etwas Glaswolle angebracht, damit beim Entfernen der Glasstöpsel das Chlorcalcium nicht herausfallen kann.

wickelnde Gas aus dem Kölbchen *A* durch die Röhren *G* und *B* und dann bei *D* ins Freie, und nimmt auch denselben




Weg, wenn es durch Saugen bei *D* aus dem Apparat entfernt werden soll, wobei der Hahn sowohl, als auch das Trichtergefäß geöffnet ist.

## II. Gasentwicklungsapparat mit höherem Druck.

Der Gasentwickler, welcher durch umstehende Zeichnung ersichtlich ist, besteht im wesentlichen aus Glas und ist an einem eisernen Gestelle befestigt. Das ovale Rohr *A*[1]) wird durch den Tubus *D*[2]) mit dem festen Material für die eventuelle Gasentwicklung beschickt und ist durch einen Kautschukpfropf verschließbar. Dieser Mündung gegenüber befindet sich der Tubus *C*[3]), der einen durchbohrten Kautschukpfropf trägt, durch welchen die mit dem Hahn *F* versehene Glasröhre hindurchgeht. Oben, in der Mitte des ovalen Rohres, ist der Tubus *B* angebracht, der ebenfalls einen durchbohrten Kautschukpfropf besitzt und das Säuregefäß in lotrechter Richtung trägt. Letzteres besteht aus dem Glasrohre[4]) mit dem Hahne *E*, der Thieleschen Sicherheitsvorrichtung *H*[5]), dem Glasrohr *K*[6]) und der mit einem scheinbar verschlossenen Hals *L* versehenen Glaskugel *J*[7]); schließlich befindet sich noch in der Mitte des unteren Teiles, der ovalen Röhre, ein senkrecht angesetztes Rohr[8]) mit dem Hahn *G*.[9])

Um Gas zu entwickeln, wird das Säuregefäß bei geschlossenem Hahne *E* so weit mit der entsprechenden Säure

---

[1]) Die ovale Röhre ist 3 cm weit, deren Längsachse beträgt 30 cm und die Breitachse 12 cm.

[2]) Die an diesem Apparate vorkommenden Tuben sind je 4 cm lang und 4 cm weit.

[3]) Die Glasröhre hat eine Länge von 10 cm und die Weite von 5 mm; der Hahn dieser Röhre besitzt eine Bohrung von 1 mm im Durchmesser.

[4]) Das Glasrohr hat die Länge von 10 cm und ist 5 mm weit; in der Mitte ist es mit dem Hahn *E* versehen.

[5]) Die Kugel der Sicherheitsvorrichtung hat den Durchmesser von 9 cm.

[6]) Die Röhre ist 40 cm lang und 1 cm weit.

[7]) Die Glaskugel *J* hat den Durchmesser von 9 cm.

[8]) Das Glasrohr ist 8 cm lang und 8 mm weit.

[9]) Der Hahn befindet sich in der Mitte der Röhre und hat eine Bohrung von 2 mm im Querschnitt.

gefüllt, bis diese die Mitte der Kugel *J* erreicht hat. Man öffnet dann den Hahn *E*, damit die Säure tropfenweise, schneller oder langsamer, auf das feste Gasentwickelungsmaterial falle und das entstandene Gas entweicht beim Öffnen des Hahnes *F*; das Umsetzungsprodukt fließt durch das untere Ansatzrohr ab, wenn der Hahn desselben, nach beendeter Gasentwickelung, geöffnet wird.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im Februar 1907.

# Über die Art der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Isobutylenoxyd;

von

**K. Krassusky.**

Im Jahre 1875 wurde ein Chlorhydrin, als Additionsprodukt von Chlorwasserstoff an das Propylenoxyd, von Markownikow[1]) dargestellt. Dieses Chlorhydrin erwies sich identisch mit Monochlorhydrinen, die durch die Anlagerung von unterchloriger Säure an das Propylen oder durch die von Wasser an das Allylchlorid erhalten wurden; auf Grund dessen schloß Markownikow, daß die Chlorwasserstoffaddition hauptsächlich in der Richtung der Entstehung einer Hydroxylgruppe beim sekundären Kohlenstoff verläuft.

Von diesem Standpunkte aus stellte Markownikow[2]) eine allgemeine Regel auf über die Art der Chlorwasserstoffanlagerung an die $\alpha$-Oxyde, wonach bei der Vereinigung von HCl mit $\alpha$-Oxyden die Hydroxylgruppe an dem Kohlenstoffatom gebildet wird, das am wenigsten hydrogenisiert ist.

Die Regel von Markownikow fand ihre Erklärung und Begründung in den theoretischen Berechnungen von Kablukow[3]), wonach ein Chlorhydrin von der Formel

$$CH_3CHOHCH_2Cl$$

unter größerer Wärmeentwickelung sich bilden muß, als das Isomere $CH_3CHClCH_2OH$.

An der Hand dieser Ergebnisse führte ich im Jahre 1899 die Reaktionen der Chlorwasserstoffaddition an das Isobutylen- und Trimethyläthylenoxyd aus in der Absicht, die Regel von Markownikow zu prüfen und durch neue Tatsachen zu

---

[1]) Compt. rend. 81, 729.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 8, 23.

[3]) Ber. 21, Ref. 179.

bestätigen. Dies war damals von großem Interesse angesichts der von mir vor kurzem aufgeklärten Struktur des Isobutylenchlorhydrins[1]), das ich durch Anlagerung von HClO an Isobutylen erhielt. Bei der Vereinigung von Chlorwasserstoff mit Isobutylen- und Trimethyläthylenoxyden bekam ich[2]) dieselben Chlorhydrine, die durch Addition von unterchloriger Säure zu Kohlenwasserstoffen erhalten wurden und, da die Struktur des Isobutylenchlorhydrins von mir schon festgestellt war, so konnte auch der Schluß gezogen werden auf die bevorzugte Anlagerung des Chlorwasserstoffs an das Isobutylenoxyd, gemäß der Regel von Markownikow.

Über dieses Resultat berichtete ich im Februar 1900. Diesbezügliche Versuche, die ich später im Jahre 1902 beschrieb[3]), hielt ich eigentlich für Vorarbeiten zur Aufklärung der Wirkung von Chlorwasserstoff auf $\alpha$-Oxyde, da ich gleichzeitig mit dem schon bekannten Chlorhydrin noch Produkte erhielt, die ich dazumal nicht näher untersucht hatte.

Im Jahre 1901 publizierte A. Michael[4]) eine Arbeit, in der er darauf aufmerksam macht, daß bei Addition von HCl zu Isobutylenoxyd Chlorhydrine von verschiedener Struktur entstehen, und zwar wird das Chlorhydrin von der Formel $(CH_3)_2COHCH_2Cl$ nur zu $^2/_3$ gebildet, das übrige $^1/_3$ besteht aus einem Chlorhydrin $(CH_3)_2CClCH_2OH$. Die genaue Beschreibung der einschlägigen Versuche erschien 1906.[5])

Die Schlüsse Michaels bezüglich des hauptsächlichen Verlaufes der Reaktion der Addition von Chlorwasserstoff zu Isobutylenoxyd sind den meinigen ähnlich; nur machte ich keine Schlußfolgerung über die anderen bei der Reaktion entstehenden Produkte, indem ich bemerkte[6]), daß „diese Frage nur durch gründliche experimentelle Versuche mit größeren Quantitäten des Materials gelöst werden kann.“

---

[1]) Bull. soc. chim. **24**, 869.
[2]) Das. S. 873.
[3]) Chem. Centralbl. **73**, II, 1095.
[4]) Dies. Journ. [2] **64**, 105.
[5]) Ber. **39**, 2789.
[6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 565.

Die Angabe Michaels, daß das übrige $^1/_3$ des Reaktionsproduktes aus einem Chlorhydrin von der Formel $(CH_3)_2CClCH_2OH$ bestehe, erscheint mir zu theoretisch und faktisch nicht erwiesen. Jedenfalls wurde das Chlorhydrin von der Struktur $(CH_3)_2CClCH_2OH$ bislang noch nicht isoliert, und sind uns seine Eigenschaften noch nicht bekannt.

Vor einigen Monaten unternahm ich eine Wiederholung meiner Versuche über die Addition von Chlorwasserstoff zu Isobutylenoxyd anläßlich des Erscheinens der Arbeit von L. Henry[1]), in welcher dieser zu einem der Michaelschen entgegengesetzten Schlusse über den bevorzugten Verlauf der Reaktion der Addition des Chlorwasserstoffs zu Isobutylenoxyd gelangt.

In seiner Arbeit schweigt Henry darüber, daß diese Frage schon vor ihm von anderen diskutiert wurde, worauf schon Michael[2]) hinweist und weshalb sich Henry nachher entschuldigt hat.[3])

Diese meine Untersuchung ist nicht zu Ende geführt, und möchte ich vorläufig nur bemerken, daß die von mir neuerdings gefundenen Tatsachen mit den Resultaten Michaels identisch sind und einiges gegen die Behauptungen von Henry bringen. Dieser meint, daß Isobutylenoxyd sich energisch unter bedeutender Wärmeentwickelung mit Chlorwasserstoff verbindet, sowohl in gasförmigem Zustande, wie auch in konzentrierter wäßriger Lösung.

Aus seiner Beschreibung ersieht man durchaus nicht, unter welchen Umständen die Reaktion vor sich gegangen ist, und ob in beiden Fällen die Resultate dieselben waren; es wird bloß gesagt, daß ein Chlorhydrin $(CH_3)_2CClCH_2OH$ erhalten werde, welches sich von dem schon bekannten Chlorhydrin $(CH_3)_2COHCH_2Cl$ durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheide. Henry beschreibt die Eigenschaften des von ihm erhaltenen Chlorhydrins, ohne

[1]) Compt. rend. 142, 493.
[2]) Ber. 39, 2789.
[3]) Das. S. 3678.

überhaupt festgestellt zu haben, daß die von ihm dargestellte Verbindung wirklich reines Chlorhydrin sei.

Übrigens gibt Henry am Schlusse selbst zu, daß er kein reines Chlorhydrin, $(CH_3)_2CClCH_2OH$, hatte, da dasselbe sich bei der Destillation zerlegt, weswegen er bei der Analyse weniger Chlor fand, als sich aus Chlorhydrin ergeben sollte.

Solche unbestimmte Angaben, und noch dazu ohne Beschreibung der Versuchsmethode, lassen nur zu wünschen übrig, abzuwarten, wann Henry, gemäß seinem Versprechen, zu dieser Frage zurückkommen wird, um die von ihm erhaltenen Resultate ausführlicher zu beschreiben. In der von ihm in derselben Frage veröffentlichten Abhandlung in den Berichten der Belgischen Akademie der Wissenschaften[1]) gibt jedoch Henry keine Beschreibung des faktischen Materials, und sagt sogar weniger, als in der Publikation, welche in den Berichten der Pariser Akademie gedruckt wurde.

---

Das Chlorhydrin des Isobutylens erhielt ich durch Addition von unterchloriger Säure zu Isobutylen, dargestellt aus Isobutyljodid. Ich führte diesmal die Additionsreaktion der unterchlorigen Säure in dem Momente ihrer Entstehung aus Natriumhypochloritlösung bei der Einwirkung von Essigsäure aus. Diese Art der Addition von unterchloriger Säure zu ungesättigten Verbindungen wurde schon früher angewendet von Wagner und Slawinski[2]), und erwies sich auch für Isobutylen sehr geeignet, indem sie die unangenehme Prozedur der Darstellung der unterchlorigen Säure vermeiden läßt.

Ich erhielt 210 g Isobutylenchlorhydrin, Siedep. 126° bis 128°, was 64% der theoretischen Ausbeute ausmacht, be-

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (classe des sciences) 8, 549 (1906).

[6]) Ber. 32, 2064.

rechnet nach der Menge der verbrauchten, aus dem Natriumhypochlorit ausgeschiedenen unterchlorigen Säure. Aus 128 g Chlorhydrin vom Siedepunkt 126° — 128° erhielt ich nach zweimaliger Destillation über pulverisiertem Ätzkali 57 g Isobutylenoxyd, Siedep. 50°—51°, das heißt 67 % der theoretischen Ausbeute.

Angesichts der Behauptung Henrys, daß er auf Isobutylenoxyd sowohl mit in Wasser gelöstem, wie auch mit gasförmigem trockenem Chlorwasserstoff einwirkte und scheinbar zu identischen Resultaten gelangte, beschloß ich, meine Versuche mit gasförmigem Chlorwasserstoff zu wiederholen und nachher mit einer wäßrigen Lösung auszuführen. Es wurden zu 22 g des in einem Kölbchen mit eiskaltem Wasser gut abgekühlten Oxyds tropfenweise 35 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zugesetzt. Im Anfange war die Reaktion sehr energisch. Es resultierte eine homogene durchsichtige Flüssigkeit, die abgekühlt, mit einer verdünnten Pottaschelösung neutralisiert wurde, wobei sich Kaliumchlorid abschied, während auf der Oberfläche sich eine ölige Schicht bildete, die abgenommen und mit geschmolzener Pottasche getrocknet wurde. Die wäßrige Lösung wurde mit Äther extrahiert und der nach dem Verjagen des Äthers oberhalb 105° erhaltene Rückstand zur ersten Portion hinzugefügt. Es wurden im ganzen 22 g getrockneten Öls erhalten. Wenn das Oxyd vollständig in Chlorhydrin umgewandelt worden wäre und wenn letzteres sich bei seiner Ausscheidung nicht zerlegt hätte, so müßten der Theorie nach etwas mehr als 33 g erhalten werden. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck konnte eine geringe Entwickelung von Chlorwasserstoff beobachtet werden.

Der Chlorwasserstoff wurde nach jeder Destillation neutralisiert und die Flüssigkeit mit Pottasche getrocknet. Nach drei Destillationen verteilte sich die Flüssigkeit in drei Fraktionen: 1. Bis 125° — 1 g, 2. 125°—132° — 15 g, 3. oberhalb 132° — 1,5 g.

Die Fraktion 125°—132° wurde in 300 g Wasser von Zimmertemperatur gegeben, wobei ein bedeutender Teil in Wasser unlöslich blieb, während das bekannte Isobutylenchlorhydrin vom Siedep. 126°—128° sich ungefähr in 5 bis

6 Teilen Wasser löste. Die leicht bewegliche Schicht wurde abgenommen, mit Wasser ausgewaschen und mit Pottasche getrocknet. Es resultierten 4 g trockenen Öls (ein Teil dieses Produktes ging bei der Abscheidung verloren). Bei der Destillation fing es bei 132° an zu sieden und bis 140° destillierten 1,5 g über; dann begann die Temperatur rasch bis 150° zu steigen und die Destillation wurde unterbrochen. Der Rückstand gab mit Ätzkali keine Reaktion. Die Fraktion 134°—140° erwärmte sich mit Ätzkali nur sehr schwach, wurde über Ätzkali destilliert und mit Pottasche getrocknet. Nach der Destillation über Ätzkali änderte sich die Siedetemperatur fast gar nicht, da bei 132°—136° alles überdestillierte.

Somit war die im Wasser unlösliche Schicht keineswegs Isobutylenchlorhydrin, da sie mit Ätzkali kein Oxyd ergab.

Aus der filtrierten, mit Chlornatrium gesättigten wäßrigen Lösung wurde ein Ätherauszug dargestellt. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und der Äther verjagt. Bei der Destillation gingen 5 g über bei 120°—130°. Bei der Behandlung mit Ätzkali ging die Reaktion stürmisch vor sich. Nach zwei Destillationen über Ätzkali wurden erhalten 1,5 g Oxyd, das bei 50°—54° siedete und folglich noch eine Beimengung eines höher siedenden Produktes enthielt. Das Oxyd wurde in Wasser gegeben, in welchem es sich fast ganz mit Ausnahme einer unbedeutenden Schicht, auflöste. Aus der wäßrigen Lösung wurde Glycol ausgeschieden.

Also ist das Chlorhydrin, das bei der Einwirkung von Salzsäure auf Isobutylenoxyd erhalten wird, nicht rein und enthält Beimengungen von Kondensationsprodukten des Isobuttersäurealdehyds und von einer Verbindung, die bei 132° bis 136° siedet (die Siedetemperatur ist nicht genau festgestellt). Dies scheint die Ursache davon zu sein, das Henry dieses Chlorhydrin für ein Isomeres des Chlorhydrins nahm, welches durch Addition von unterchloriger Säure zu Isobutylen erhalten wird. Hiermit könnte man auch den Unterschied im physikalischen Verhalten der Chlorhydrinabkömmlinge bei Henry erklären.

Um über die Struktur des Chlorhydrins, oder wenigstens

der Hauptmasse des Chlorhydrins, das durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Isobutylenoxyd dargestellt wurde, Aufklärung zu erhalten, führte ich einige Versuche der Addition trockenen gasförmigen Chlorwasserstoffs zu Isobutylenoxyd aus.

Es wurde in 10 g durch Eiswasser gekühlten Isobutylenoxyds ein langsamer Strom von trockenem Chlorwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung und Entweichen aus dem Ableitungsrohr eingeleitet. Es resultierten 14 g eines trüben Produktes, in dem man zuweilen eine gewisse Menge einer gallertartigen Masse beobachten konnte. Dabei gelang es nur 12 g des Produktes aus dem Reaktionsgefäße herauszubekommen. Diese Menge wurde zweimal über Phosphorsäureanhydrid destilliert, wobei eine leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten wurde, die mit Wasser, mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit, wieder einmal mit Wasser, dann mit einer verdünnten Sodalösung und nochmals mit Wasser ausgewaschen wurde. Mit geschmolzener Pottasche getrocknet, destillierte sie vollständig bei 69°—73° über in einer Quantität von 4,5 g.

Die Chlorbestimmung nach Carius ergab folgende Resultate:

0,2440 g gaben 0,3842 g AgCl.

| | Berechnet der Theorie nach $C_4H_7Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl | 39,16 | 38,93 %. |

Die Addition von Brom zu dem mit Eiswasser abgekühlten Chlorid ging knisternd vor sich.

Zu 1,2873 g wurden tropfenweise 2,1520 g Brom bis zum Erscheinen einer im Laufe einiger Minuten nicht verschwindenden Färbung hinzugefügt.

| | Berechnet für $C_4H_7ClBr_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 63,86 | 62,57 %. |

Es wird also bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das Reaktionsprodukt von Chlorwasserstoff mit Isobutylenoxyd ein Chlorid $C_4H_7Cl$ erhalten, das sich nur aus dem Chlorhydrin von der Struktur $(CH_3)_2COHCH_2Cl$ bilden konnte.

In seiner letzten Antwort[1]) an Michael, in der Henry über meine Arbeit spricht, läßt er die Reaktion der Wasserabspaltung ganz unerwähnt; und doch war diese Reaktion für uns der Ausgangspunkt zur Beurteilung der Struktur des Chlorhydrins. Die Richtigkeit dieses Standpunktes wurde bestätigt von Tiffeno[2]) durch die Synthese des Isobutylenchlorhydrins aus Monochloraceton und Methylmagnesiumjodid.[3])

Zum Vergleich der Menge des Chlorhydrins

$$(CH_3)_2COHCH_2Cl$$

in den Reaktionsprodukten wurde gleichzeitig mit dem angeführten Versuche eine Wasserabspaltung vom Isobutylenchlorhydrin vom Siedep. 126°—128°, mittelst Phosphorsäureanhydrid, ausgeführt, welches durch Addition von HClO zu Isobutylen dargestellt wurde. 11 g des Chlorhydrins ergaben 6,5 g ungesättigten Chlorids[4]) vom Siedep. 68°—73°. Bei der Nebeneinanderstellung dieser Versuche sieht man deutlich, wie dies

---

[1]) Ber. **39**, 3678.

[2]) Compt. rend. 134, 775.

[3]) Auch in diesem Falle, bei der Ausführung der Synthese des Chlorhydrins mit Methylmagnesiumbromid anstatt Methylmagnesiumjodid, vergißt Henry die Arbeit von Tiffeno zu erwähnen, und schreibt diese Synthese sich allein zu. Was die Bequemlichkeit und den Vorteil der Ersetzung von organischen Jodmagnesium- durch Brommagnesiumverbindungen bei der Synthese der Halogenhydrine betrifft, so hat sich darüber Jocitsch schon 1902 geäußert (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, (2), 63).

[4]) d. h. 72 % der theoretischen Ausbeute. Beim Vergleich dieses Versuches mit der von mir früher (Journ. d. russ. chem. Ges. **33**, 8) ausgeführten Abspaltung mittels wasserfreier Oxalsäure vermag ich nicht den von Michael erwähnten Vorteil des Gebrauches (Ber. **39**, 2161) von Phosphorsäureanhydrid einzusehen. Ferner fährt Michael an derselben Stelle fort (S. 2162) zu behaupten, ich hätte angegeben, bei der Wasserabspaltung vom Isobutylenchlorhydrin mittels Oxalsäure 78 % Isobutenylchlorid erhalten zu haben. Ich benutze hier die Gelegenheit, nochmals festzustellen, daß ich 78 % der Ausbeute von ungesättigtem Chlorid überhaupt erhalten habe, in welchem es mir gelang, die Anwesenheit einer bedeutenden Quantität von Isobutenylchlorid nachzuweisen vermittels der Umwandlung in Isobutenol. Was nun das Isocrotylchlorid betrifft, so konnte ich es nicht direkt nachweisen; ich

auch von Michael früher dargetan wurde, daß ungefähr $^2/_3$ des Produkts der Addition von Chlorwasserstoff zu Isobutylenoxyd aus dem Chlorhydrin

$$(CH_3)_2COHCH_2Cl$$

besteht, daß also die Addition von Chlorwasserstoff zu Isobutylenoxyd bei niedriger Temperatur vorzüglich zur Bildung einer Hydroxylgruppe an dem am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatom führt:

$$(CH_3)_2\overset{O}{\widehat{C-C}}H_2 + HCl = (CH_3)_2COH-CH_2Cl.$$

In Bezug aber auf das übrige Drittel des Produkts der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Isobutylenoxyd, das Michael für ein Chlorhydrin von der Struktur

$$(CH_3)_2CClCH_2OH$$

hält, fehlen noch die positiven Angaben zu einem solchen Schlusse. Man kann annehmen, daß außer dem Chlorhydrin noch andere Verbindungen entstehen, so wurde ich z. B. aufmerksam auf das trübe Aussehen des Produkts der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Isobutylenoxyd, sowie darauf, daß in einigen Fällen sogar ein gallertartiger Körper gebildet wird. Um diese Erscheinung klarzustellen machte ich folgenden Versuch: Durch mit Eiswasser gut abgekühltes Isobutylenoxyd wurde trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung geleitet.

---

sprach mich daher so aus, wie in dem von Michael zitierten Referate publiziert wurde (Bull. soc. chim. (3) 24, 869): „mélangé peut-être de chlorure d'isocrotyle". Die quantitativen Verhältnisse der ungesättigten Chloride wurden von mir nicht festgestellt, und ich zweifle in dieser Beziehung, wie schon früher auseinandergesetzt (Dies. Journ. [2] 64, 390), an den Feststellungen Michaels. Übrigens ist es möglich, daß das Verhältnis zwischen Isobutenylchlorid und Isocrotylchlorid in unseren Versuchen verschieden waren, weil ich auf Chlorhydrin mit Oxalsäure einwirkte und das Gemisch allmählich erwärmte, während Michael Chlorhydrin zu dem auf 100° erhitzten Phosphorsäureanhydrid tropfenweise zufließen ließ.

Die resultierende trübe Flüssigkeit wurde mit Äther behandelt, wobei in der ätherischen Lösung ein weißer, amorpher, flockiger Körper schwamm; derselbe wurde abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Er löste sich weder im Wasser noch in Alkohol, noch im Äther auf, hatte aber einen bestimmten Schmelzp. 142°—144°. Dieses feste Reaktionsprodukt wurde nicht erhalten, wenn die Addition von Chlorwasserstoff zu Isobutylenoxyd in ätherischer Lösung ausgeführt wurde.

Warschau, Universität, 5./18. Februar 1907.

# 79. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden 1907.

Die diesjährige Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte findet in Dresden vom 15. bis zum 21. September statt.

Für die Sitzungen der wissenschaftlichen Abteilungen sind folgende Tage: Montag, 16. Sept., nachmittags, Dienstag, 17. und Mittwoch, 18. September, vor- und nachmittags in Aussicht genommen.

Die Gesamtsitzung der beiden wissenschaftlichen Hauptgruppen wird am Donnerstag, 19. September, vormittags abgehalten werden; die Sitzungen der naturwissenschaftlichen und der medizinischen Hauptgruppe sind für den Nachmittag desselben Tages geplant.

Die beiden allgemeinen Sitzungen werden am Montag, 16. und Freitag, 20. September stattfinden.

Die unterzeichneten Geschäftsführer verbinden mit der Einladung zu dieser Versammlung die Mitteilung, daß ein ausführliches Programm derselben gegen Ende Juni **auf Wunsch** von der Geschäftstelle der Naturforscherversammlung, Dresden, Lindenaustraße 30 I, versandt werden wird.

Prof. Dr. E. v. Meyer, Geh. Hofrat.
Prof. Dr. Leopold, Geh. Mediz.-Rat.

# Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

## Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen;

von

**Hans Th. Bucherer** und **Franz Seyde.**

4. Mitteilung.

### 1. Allgemeiner Teil.

#### a) Anwendung der Sulfitreaktionen zur Darstellung von Aminen.

In der zweiten Mitteilung[1]) ist gezeigt worden, daß man bei der Anwendung der dort beschriebenen Sulfitreaktionen nicht auf die Darstellung von alkylierten aromatischen Aminen aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen (oder umgekehrt) beschränkt ist, sondern daß man durch sie in den Stand gesetzt ist, primäre und sekundäre aliphatische Amine selbst auf folgende Weise darzustellen:

Man alkyliert ein aromatisches Amin:

$$RNH_2 \longrightarrow RN\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$$

und spaltet mittels Bisulfit das entsprechende Alkyl- bezw. Aralkylamin ab

$$\left(NH\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\right).$$

Durch Amidierung der dabei entstehenden Hydroxylverbindung (R.OH) kann man das aromatische Amin ($R.NH_2$) von neuem erzeugen und vermag also, mit einer gewissen Menge

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 362.

des aromatischen Radikals unbegrenzte Mengen eines Alkyl- bzw. Aralkylamines darzustellen, z. B.

$$R.NH_2 \longrightarrow R.NHR_1 \text{ bzw. } R.N(R_1)_2 \longrightarrow R.OH + R_1NH_2 \text{ bzw. } NH(R_1)_2;$$
$$R.OH \longrightarrow R.NH_2 \text{ usw.}$$

Die Durchführbarkeit dieses Gedankens ist in vorliegender Arbeit speziell für Benzylamin, Dibenzylamin und Diäthylendiamin (Piperazin) untersucht worden.

Zur Kondensation mit Benzylchlorid wurde die 1, 4-Naphtylaminsulfonsäure (Naphthionsäure) sowie die 1, 4, 7- und 1, 4, 8-Naphtylamindisulfonsäure verwendet. Diese α-Naphtylaminsulfonsäuren sind der Technik verhältnismäßig leicht zugänglich, entweder durch Sulfonierung von α-Naphtylamin usw. oder durch Reduktion der entsprechenden Nitronaphtalinsulfonsäuren.

Die Darstellung der Benzylnaphtylaminsulfonsäuren bot unerwartete Schwierigkeiten. Zwar entstehen aus den α-Naphtylaminsulfonsäuren mit einem Molekül Benzylchlorid leicht und in befriedigenden Ausbeuten schon bei Wasserbadtemperatur die monobenzylierten α-Naphtylamine. Dagegen konnten dibenzylierte Derivate selbst durch anhaltendes Kochen am Rückflußkühler mit einem Überschuß von 2—3 Molekülen Benzylchlorid nicht annähernd quantitativ erhalten werden, vielmehr entstanden auch hierbei monobenzylierte α-Naphtylaminsulfonsäuren neben höher benzylierten Produkten. Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse wurde, weil über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehend, einstweilen unterlassen.

Läßt also die Benzylierungsmethode, wenigstens im Falle der höheren Benzylierung zu wünschen übrig, so ist, wie gefunden wurde, in der Sulfitreaktion selbst ein Mittel an die Hand gegeben, eine Trennung der primären und sekundären Benzylamine auszuführen.

Bei der Einwirkung von Bisulfit auf die benzylierten Naphtylamine scheint nämlich nur das Monobenzylderivat unter Abspaltung von Monobenzylamin zu reagieren, — langsam geht diese Abspaltung sogar schon bei Wasserbadtemperatur vor sich —, während Dibenzylamin aus den höher benzylierten Derivaten überhaupt nicht, weder durch anhaltendes Kochen am Rückflußkühler, noch durch Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 125°—150° erhalten werden konnte.

In bezug auf Reaktionsfähigkeit und Ausbeuten wurde beobachtet, daß die benzylierten Disulfonsäuren sich in kürzerer Zeit und in besseren Ausbeuten durch Bisulfit umkochen lassen, als die schwerer lösliche Benzylnaphtylaminmonosulfonsäure. Die Ausbeuten an Benzylamin schwanken bei Anwendung einheitlicher Monobenzylprodukte zwischen 60% und 77% und sind bei gleichzeitiger Verwendung höher benzylierter Naphthylaminsulfonsäuren naturgemäß weit geringer; sie betragen hier 12—20% der Theorie.

Wenig befriedigend verliefen die bisherigen Darstellungsversuche von Diäthylendiamin (Piperazin). Zunächst gelang es nicht, ein Kondensationsprodukt aus Äthylenbromid und Naphtionsäure zu erhalten. Um die Einwirkung von Bisulfit auf eine tertiäre Diamidoverbindung zu untersuchen, wurde das Di-$\alpha$-naphtylpiperazin dargestellt.[1])

Infolge der völligen Unlöslichkeit dieses Körpers wirkte Bisulfit bei keiner Temperatur ein. Das durch Sulfurierung wasserlöslich gemachte Piperazinderivat wurde durch anhaltendes Erhitzen auf hohe Temperatur (140°—160°) nur zum Teil in Piperazin und eine Naphtolsulfonsäure gespalten.

### b) Anwendung der Sulfitreaktion zur Darstellunng arylierter $\beta$-Naphtylamine.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Ausbeuten an Arylderivaten um so schlechter werden, je leichter löslich dieselben sind, wie an den Kondensationsprodukten aus $\beta$-Naphtol ($\beta$-Oxynaphtoësäure) einerseits und Anthranilsäure, Sulfanilsäure, Metanilsäure, anderseits beobachtet wurde.

Wie a. a. O.[2]) erwähnt ist, übt eine Sulfongruppe in 3-Stellung zum 2-Hydroxyl eine ungünstige Wirkung auf die Amidierung der 2, 3, 6-Naphtoldisulfonsäure R aus, die nur durch gesteigerte Reaktionsbedingungen überwunden werden kann.

Selbst das sonst so reaktionsfähige p-Phenylendiamin versagte der 2, 3, 6-Naphtoldisulfonsäure gegenüber vollkommen; weder durch Erhitzen am Rückflußkühler noch durch Anwendung von Temperaturen bis 150° war eine Kondensation herbeizuführen.

---

[1]) Ber. 22, 1782.

[2]) Dies. Journ. [2] 70, 358.

Es steht die 2, 3, 6-Naphtoldisulfonsäure im Gegensatz zu der 2, 6, 8-Naphtoldisulfonsäure G, die sich leicht arylidieren läßt. Neu dargestellt wurden die Kondensationsprodukte von G-Säure mit p-Phenylendiamin und p-Amidophenol.

Als eine der reaktionsfähigsten Komponenten bei dieser Arylierungsmethode hat sich das schon vorher erwähnte p-Phenylendiamin erwiesen. Es reagiert nicht nur mit einem Molekül 2, 6-Naphtolsulfonsäure, sondern scheint sich auch mit 2 Molekülen derselben zu verbinden. Dieses letztere Kondensationsprodukt konnte zwar nicht in reinem Zustande dargestellt werden, doch sprechen für seine Bildung die von uns erhaltenen Analysenzahlen.

Die aus einem Molekül p-Phenylendiamin und einem Molekül Schäffersäure erhaltene p-Amidophenyl-2-amidonaphtalin-6-sulfonsäure kuppelt als p-Diaminderivat nicht in normaler Weise mit Diazoverbindungen, wohl aber, wenn die freie Amidogruppe durch den Eintritt eines Säurerestes inaktiviert wird. Die z. B. durch Acetylierung entstandene Acetyl-p-amidophenyl-2-amidonaphtalin-6-sulfonsäure gibt mit Diazolösung einen violetten Azofarbstoff. Der p-Diamincharakter der Azokomponente scheint jedoch noch zu ausgeprägt zu sein, als daß der Farbstoff von großer Beständigkeit sein könnte. Er zerfällt vielmehr bald unter Stickstoffentwicklung in braune Zersetzungsprodukte.

Ein bemerkenswertes Verhalten gegen Bisulfit zeigen bekanntlich die 2-Oxy-3-naphtoësäure und die 2, 8-Dioxy-3-naphtoë-6-sulfonsäure (Nigrotinsäure).

Ihre gesteigerte Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu β-Naphtol kommt auch bei der Darstellung von arylsubstituierten β-Naphtylaminen zum Vorschein.

Sie bildete die Veranlassung, in Fortsetzung der Arbeit von Bucherer und Stohmann[1]), arylsubstituierte β-Naphtylamine unter Anwendung von β-Oxynaphtoësäure darzustellen. Kondensierte man unter sonst gleichen Bedingungen einige der nachstehend genannten Amine mit β-Naphtol, so waren die Ausbeuten durchgehends schlechtere.

Dargestellt wurden die Kondensationsprodukte von β-Oxynaphtoësäure mit:

[1]) Zeitschr. f. Farb- u. Textilchemie III, 57—62 u. 77—81 (1904).

p-Toluidin, m-Toluidin, o-Toluidin, m-Xylidin, p-Anisidin, o-Anisidin, p-Phenetidin, p-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Anthranilsäure, Sulfanilsäure, Metanilsäure, p-Amidosalicylsäure, Pararosanilin und Safranin sowie, von Nigrotinsäure mit p-Toluidin.

Mit Safranin und β-Naphtol oder β-Naphtylamin und deren Derivaten ließ sich ein Kondensationsprodukt überhaupt nicht erzeugen; bei Verwendung von β-Oxynaphtoësäure dagegen gelangt man leicht zu Naphtylsafraninen, und zwar entstehen auch hier mehrfach β-naphtylierte Safranine, deren Färbung nach violett hin verschoben ist.

Aus den Kondensationsversuchen mit 2, 3, 6-Naphtoldisulfonsäure, 2, 6, 8-Naphtoldisulfonsäure und β-Oxynaphtoësäure hat sich ergeben, daß der Verlauf der Reaktion nicht allein von dem jeweiligen β-Naphtylderivate abhängt, sondern daß auch dem Amin als Komponente eine nicht geringe Bedeutnng zukommt. Günstige Ausbeuten liefern nach den bisherigen Erfahrungen die para-substituierten Amine, wie p-Toluidin, p-Anisidin, p-Phenetidin, p-Phenylendiamin, während orthosubstituierte Amine, wie o-Toluidin, m-Xylidin, Anthranilsäure Neigung zeigen, ölförmige Kondensationsprodukte zu bilden und schlechtere Ausbeuten zu liefern.

Von Interesse ist das Verhalten des β-Oxynaphtoësäureesters gegen Sulfite.

Ganz im Gegensatz zu der leichten Abspaltbarkeit, die die Carboxylgruppe der β-Oxynaphtoësäure bei der Eiwirkung wäßriger Bisulfitlösungen in der Wärme aufweist, ist der entsprechende Ester den Sulfiten gegenüber sehr beständig. Weder bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade, noch bei fortgesetztem Kochen am Rückflußkühler mit Bisulfitlösung in verschiedener Konzentration konnte die Bildung von β-Naphtol, also eine Abspaltung der veresterten Carboxylgruppe, auch nur in Spuren beobachtet werden.

Infolge dieser großen Beständigkeit verlief auch die Kondensation des Esters mit Aminen in Gegenwart von Bisulfit, die zu arylsubstituierten β-Naphtylamincarbonsäureestern führen sollte, durchaus negativ. Die β-Hydroxylgruppe ist offenbar in Gegenwart der benachbarten veresterten Carboxylgruppe zur Bildung des Schwefligsäureesters nicht befähigt, so daß natur-

gemäß, durch das Fehlen dieses zur Kondensation nötigen Zwischenproduktes, auch die Bildung von arylierten β-Naphtylaminderivaten nicht eintreten kann.

Die zum β-Hydroxyl ortho-ständige veresterte Carboxylgruppe stellt sich somit in ihren Wirkungen der die gleiche Stellung einnehmenden Sulfongruppe in der 2, 3, 6-Naphtoldisulfonsäure R an die Seite.

Die Amidierung des β-Oxynaphtoësäureesters mit neutralem Ammonsulfit und Ammoniak wurde im geschlossenen Gefäß bei Temperaturen von 125°—150° ausgeführt.

Es fand, wie zu erwarten war, die Bildung von β-Naphtolcarbonsäureamid statt. Daneben ließ sich jedoch im Reaktionsprodukt auch β-Naphtylamin nachweisen.

### c) Anwendung der Sulfitreaktion zur Konstitutionsaufklärung von Naphtalinderivaten.[1])

Täuber-Normann[2]) bezeichnen die Konstitution der beiden Dioxy- bzw. Amidooxy-naphtalin-sulfonsäuren, die durch Verschmelzung des G-Salzes bzw. Amido-G-Salzes entstehen, als noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Für die Nigrotinsäure wird mit etwas mehr Bestimmtheit die Konstitution 2-8-Dioxy-3-naphtoë-6-sulfonsäure[3]) angenommen.

Die Sulfitreaktion gibt nun ein Mittel an die Hand, die bisherigen Annahmen hinsichtlich der Konstitution der genannten 3 Sulfonsäuren auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wie aus der Betrachtung der nachstehenden Formeln ohne weiteres hervorgeht.

OH, OH, $SO_3H$

Dioxynaphtalinsulfonsäure aus G-Salz,

OH, $NH_2$, $SO_3H$

Amidooxynaphtalinsulfonsäure aus Amido-G-Salz,

---

[1]) Vgl. Bucherer, Ztschr. f. Farb- u. Textilindustrie, **2**, 193—199 (1903).
[2]) Täuber-Normann, S. 115, 167 u. 128 (1896).
[3]) Ber. **26**, 1119.

OH
OH
$CO_2H$ ,
$SO_3H$

Nigrotinsäure.

1. Durch einfaches Erhitzen mit Bisulfit am Rückflußkühler geht die Nigrotinsäure unter Abspaltung von $CO_2$ in eine Dioxynaphtalinsulfonsäure über. Diese erwies sich als identisch mit der aus G-Salz erhältlichen Dioxynaphtalinsulfonsäure, so daß also für diese die Annahme der Konstitution $OH : OH : SO_3H = 2 : 8 : 6$ wesentlich an Sicherheit gewinnt.

2. Behandelt man die Nigrotinsäure mit Ammonsulfit und Ammoniak im Autoklaven auf 150°, so wird die Carboxylgruppe abgespalten und gleichzeitig die Hydroxylgruppe in 2-Stellung amidiert. Das Hydroxyl in 8-Stellung, welches durch die Sulfongruppe in 6-Stellung geschützt ist,[1]) bleibt unverändert. Es entsteht somit eine 2-Amido-8-oxynaphtalin-6-sulfonsäure, die als identisch mit technischer $\gamma$-Säure = Amido-G-Säure befunden wurde.

---

## Experimentelles.

### Kondensation von 1, 4-Naphtylaminsulfonsäure und Benzylchlorid.

32 g Naphthionsäure (65 prozent.), in Sodalösung gelöst, wurden mit einem Molekül = 12,5 g Benzylchlorid und 120 ccm Sodalösung (1 : 6) auf dem Wasserbade unter öfterem Durchschütteln des Gemisches erwärmt. Es begann bald eine lebhafte Kohlensäureentwicklung und bei 90°—95° ging die Reaktion schnell und glatt von statten. Ein geringer Teil des Benzylchlorids wurde hierbei in Benzylalkohol übergeführt.

Die Probe auf eine völlige Umsetzung der Naphthionsäure besteht darin, daß durch Eisessig zwar Naphthionsäure, nicht aber das benzylierte Produkt gefällt wird, und daß ferner

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 69, 49—91.

Benzylnaphthionsäure bei der Kombination mit den Diazoverbindungen aus p-Nitranilin einen violetten Farbstoff liefert.

Durch Zusatz von Mineralsäure zum Reaktionsprodukt wurde die freie Benzylnaphthionsäure als flockiger Niederschlag gefällt, der sich zu einer ölförmig braunen Masse zusammenballte; beim Liegen an der Luft wurde dieselbe fest und leicht zerreibbar. Das Natriumsalz der Säure konnte auch leicht und vollständig mit Kochsalz ausgesalzen werden, jedoch ebenfalls zunächst in ölförmigem Zustande.

Zur Reinigung wurde entweder die freie Säure wieder in Alkali gelöst und mit Mineralsäure gefällt und dieser Vorgang öfters wiederholt, oder man löste das Natriumsalz in Wasser und salzte mehrere Male mit Kochsalz aus. Nach beiden Methoden erhielt man schließlich gut filtrierbare Niederschläge von graubrauner Farbe. Die Ausbeute an zweimal gereinigter Benzylnaphthionsäure betrug 71 % der Theorie.

Auf Zusatz von Mineralsäure zur sehr verdünnten Lösung des Na-Salzes erhielt man die Benzylnaphthionsäure beim Stehen in gelblich gefärbten Blättchen. Diese kristallinische Säure, nicht aber die amorphe, kristallisierte aus heißer verdünnter Schwefelsäure in schönen, büschelförmigen Kristallen, aus sehr viel heißem Wasser in weißgelben Nädelchen oder fiel auch als amorphes Pulver wieder aus. Versetzte man eine nicht zu konzentrierte Lösung des Natriumsalzes der kristallisierten Säure mit einer konzentrierten Kochsalz- oder Natriumbisulfitlösung, so schied sich nach längerem Stehen das Natriumsalz in centimeterlangen, weißen Nadeln ab, die beim Aufbewahren bräunlich wurden. Das durch Bisulfit ausgesalzene Natriumsalz löste sich nicht völlig wieder in Wasser; es zeigte einen geringen Gehalt an freier Benzylnaphthionsäure. Das Bisulfit wirkte also hier nicht lediglich aussalzend, sondern auch als Säure, welche Benzylnaphthionsäure aus ihren Salzen in Freiheit setzte. In verdünnter wäßriger Lösung zeigen die Salze eine schöne blaue Fluorescenz.

I. 0,2218 g Substanz gaben 9,2 ccm N bei 15° und 740 mm Druck.
II. 0,2508 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 20° und 750 mm Druck.
III. 0,1457 g Substanz gaben 0,3476 g $CO_2$ und 0,0652 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{17}H_{15}NSO_3$: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | II. |
| M = 313 | | | |
| C = 65,17 | — | — | 65,06 % |
| H = 4,79 | — | — | 4,97 „ |
| N = 4,47 | 4,72 | 4,59 | — „. |

Die Einwirkung von Benzylchlorid auf Naphthionat in Natriumacetatlösung vollzog sich unter gleichen Bedingungen ebenfalls in der Hauptsache unter Bildung von Benzylnaphthionsäure. Merkwürdigerweise fand dabei aber eine, wenn auch nur geringfügige Abspaltung der Sulfongruppe in 4-Stellung statt und es entstand Dibenzyl-$\alpha$-naphtylamin.

Eine Abspaltung der Sulfongruppe aus der Naphthionsäure war bis jetzt nur beim Erhitzen der Säure mit Schwefelsäure auf 180° [1]) oder bei der energischen Reduktion mittels Natriumamalgam [2]) beobachtet worden. Das obige Verhalten läßt sich in gewisser Hinsicht in Parallele stellen mit dem leichten Ersatz der Amidogruppe der Naphthionsäure durch Hydroxyl bei der Einwirkung von Bisulfit. Wie man hier auf eine besonders feste Kohlenstoff-Stickstoffbindung geschlossen hatte, da verdünnte Mineralsäuren bei Temperaturen weit über 100° diese noch nicht zu lösen vermögen, während andere Amidoverbindungen unter den gleichen Bedingungen in Hydroxylkörper übergehen, so ist auch die Annahme einer besonders festen Kohlenstoff-Schwefelbindung in der Naphthionsäure nur beschränkt zulässig.

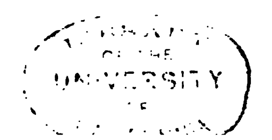
Das Dibenzyl-$\alpha$-naphtylamin schied sich nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches aus.

Es kristallisiert aus heißem Alkohol in feinen weißen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 108° und zeigt in alkoholischer Lösung eine prächtig blaue Fluorescenz.

I. 0,1890 g Substanz gaben 7,7 ccm N bei 26° und 750 mm Druck.
II. 0,1374 g Substanz gaben 0,4497 g $CO_2$ und 0,0793 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{24}H_{21}N$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 323 | |
| C = 89,22 | 89,26 % |
| H = 6.50 | 6,41 „ |
| N = 4,33 | 4,46 „. |

[1]) Ann. Chem. 247, 327.
[2]) Ber. 26, 3082.



In der Mutterlauge war, nachdem die Benzylnaphthionsäure mit Salzsäure ausgefällt worden war, die durch Abspaltung der Sulfongruppe entstandene Schwefelsäure nachweisbar. Aus der Menge des Baryumsulfates ließ sich berechnen, daß 4—5 % der angewandten Naphthionsäure diese Spaltung erlitten hatten.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung des Dibenzyl-$\alpha$-naphtylamins fällt ein kristallinisches Chlorhydrat als weißes Pulver vom Schmelzp. 186° aus, das durch Wasser schon zersetzt wurde.

0,1932 g Substanz gaben 0,0737 g AgCl.

| Berechnet für $C_{24}H_{22}NCl$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 359,5 | |
| Cl = 9,87 | 9,43 %. |

## Kondensation von 1,4,7-Naphtylamindisulfonsäure mit Benzylchlorid.

Die Kondensation von 1,4,7-Naphtylamindisulfonsäure und Benzylchlorid im molekularen Verhältnis 1 : 1 verlief in Sodalösung glatt bei 90°—95° unter Entwicklung von Kohlensäure.

Die benzylierte Säure war nicht mehr durch Mineralsäure fällbar, ließ sich aber ziemlich vollständig aussalzen, und zwar in Form einer dicken Gallerte, die auf keine Weise in festen Zustand gebracht werden konnte. Um die Gallerte von beigemengtem festem Kochsalz zu trennen, wurde das möglichst getrocknete Produkt im Soxhletapparat mit Alkohol extrahiert, worin es sich in der Hitze leicht löste. In der Kälte fiel das Natriumsalz der Säure zum Teil wieder in gallertiger Form aus, zum Teil schied es sich beim Eindunsten der alkoholischen Mutterlauge als dunkle harzige Masse ab.

Gleiche Mißerfolge ergaben die Versuche zur Reindarstellung der 1,4,8-Benzylnaphtylamindisulfonsäure.

## Versuche zur Darstellung der Dibenzylnaphtylaminsulfonsäuren.

32 g Naphthionsäure (65 prozent.), in Alkali gelöst, wurden mit $2^1/_2$ Mol. = 32,1 g Benzylchlorid und 200 ccm Acetatlösung am Rückflußkühler einige Stunden lang erhitzt,

bis eine Probe nicht mehr diazotierbar war. Ein großer Teil des Benzylchlorids wurde hierbei in Benzylalkohol bezw. Benzylacetat übergeführt. Auch hier trat unter Abscheidung von Dibenzyl-$\alpha$-naphtylamin eine Abspaltung der Sulfongruppe in 4-Stellung ein. Die Menge derselben hielt sich in den gleichen Grenzen wie im vorigen Versuch und betrug 4—5 % der angewandten Naphthionsäure. Ließ man dagegen die Kondensation sich in sodaalkalischer Lösung vollziehen, so trat diese Nebenreaktion nicht ein.

Durch Mineralsäure wurde aus obigem Reaktionsgemisch ein flockiger, sich zusammenballender Niederschlag erhalten, der nicht in kristallisierte Form zu bringen war und aus dem die Isolierung einer Dibenzylnaphthionsäure trotz verschiedener Versuche nicht gelang. Ebensowenig hatten die Bemühungen Erfolg, die entsprechenden Benzylderivate der 1,4,7- und 1,4,8-Naphtylamindisulfonsäure darzustellen. Bei der Kondensation von 1,4,8-Naphtylamindisulfonsäure mit 2—3 Mol. Benzylchlorid in Acetatlösung wurde ebenfalls eine, wenn auch geringere Abspaltung der Sulfongruppe bemerkt. Von den Spaltungsprodukten war mit Sicherheit nur die gebildete Schwefelsäure in der Mutterlauge nachweisbar. Beim Stehen des klaren Reaktionsgemisches schied sich ein in Alkali löslicher und durch konzentrierte Salzsäure in Kriställchen fällbarer Niederschlag aus. Dieser erwies sich bei der Verbrennungsanalyse unerwarteterweise als N-frei und gab in Acetatlösung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid einen roten, unlöslichen Azofarbstoff, dessen Nüance mit Alkali nach violett umschlug, was auf eine $\alpha$-Naphtolsulfonsäure hindeutet.

### Umkochung der benzylierten Naphtylaminsulfonsäuren mit Bisulfit.

Die Umkochung wurde in jedem Falle so ausgeführt, daß das in Lösung befindliche Kondensationsprodukt aus Benzylchlorid und Naphtylaminsulfonsäure mit 15 Molekülen Bisulfit versetzt und so lange erhitzt wurde, bis durch Kombination mit p-Nitrodiazobenzolchlorid keine Abnahme des Ausgangsmaterials und keine Zunahme der Naphtolsulfonsäure mehr beobachtet werden konnte.

Diese Titration wurde so vorgenommen, daß eine dem Ansatz entnommene Probe mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo versetzt und durch Kochen von der schwefligen Säure, die die Farbstoffbildung ungünstig beeinflussen würde, befreit wurde. Zur Zerstörung des Naphtolschwefligsäureesters, der mit Diazoverbindungen nicht zu kuppeln vermag, wurde mit Alkali (Phenolphtaleïn!) alkalisch gemacht, kurze Zeit erwärmt und abermals die schweflige Säure durch Kochen mit Schwefelsäure verjagt. Diese schwach mineralsaure Probe wurde tropfenweise mit Diazolösung versetzt, bis beim Tüpfeln auf Filtrierpapier im Auslauf weder mit Diazolösung noch mit einer sodaalkalischen R-Salzlösung eine Färbung entstand. Der gebildete Naphtylaminfarbstoff wurde abfiltriert, mit Kochsalzlösung nachgewaschen und mit Natriumacetat die mineralsaure Reaktion aufgehoben. Beim abermaligen, tropfenweisen Zusatz von Diazolösung kombinierte jetzt die Naphtolsulfonsäure; den Endpunkt erkannte man auch hier durch Tüpfeln. Durch den jedesmaligen Verbrauch an Diazolösung hatte man ein Maß für das Verhältnis der Naphtylaminsulfonsäure zur gebildeten Naphtolsulfonsäure.

### 1. Benzylnaphthionsäure.

Das durch Kondensation von Benzylchlorid mit Naphthionsäure erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit 15 Molekülen Bisulfit (36° Bé) versetzt und 10 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein dunkles, dickflüssiges Öl abgeschieden. Es erwies sich als das Benzylaminsalz der Benzylnaphthionsäure. Die darüberstehende klare Flüssigkeit enthielt neben Spuren Amidoverbindung nur Naphtolsulfonsäure.

Da beim weiteren Erhitzen die Umsetzung nur äußerst langsam fortschritt, wurde das Öl abgetrennt, in Wasser gelöst, mit Bisulfit versetzt und für sich erhitzt. Nach 30stündigem Kochen, wobei von Zeit zu Zeit Proben genommen und der langsame Fortgang der Umkochung beobachtet wurde, war alles Benzylamin abgespalten. In kürzerer Zeit gelang die Abtrennung des Benzylamins durch Erhitzen im Autoklaven auf 125°; es genügten dann bereits 12 Stunden. Aus dem mit Alkali übersättigten Umkochungsgemisch wurde das Benzylamin mit Wasserdampf abgetrieben und in verdünnter Salz-

saure aufgefangen. Beim Eindampfen hinterblieb das Benzylaminchlorhydrat als weiße blättrige Kristallmasse. Ausbeute 61,5% der Theorie.

Es wurden noch Umkochungen mit ausgefällter, roher Benzylnaphthionsäure vorgenommen. Sie hatten die gleichen Ergebnisse, nur waren die Ausbeuten an Benzylaminchlorhydrat etwas größer, 70%.

Zur Analyse wurde das Chlorhydrat einmal in Alkohol gelöst und mit Äther in rein weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 240° gefällt.

0,0967 g Substanz gaben 8,5 ccm N bei 19° und 752 mm Druck.

| Berechnet für $C_7H_{10}NCl$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 143,5 | |
| N = 9,76 | 9,99 %. |

## 2. Benzyl-1-naphtylamin-4,7-disulfonsäure und Benzyl-1-naphtylamin-4,8-disulfonsäure.

Diese Kondensationsprodukte wurden, ohne vorherige Abscheidung, mit 15 Molekülen Bisulfit versetzt und 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich in beiden Fällen feste Niederschläge in geringer Menge abgeschieden, die aus dem Benzylaminsalz der betreffenden Benzylnaphtylamindisulfonsäure bestanden und für sich weiter mit Bisulfit zur Naphtolsulfonsäure umgekocht wurden. In dem Filtrat dieser Abscheidungen war ausschließlich Naphtoldisulfonsäure vorhanden. Das Benzylaminsalz der 1, 4, 8-Benzylnaphtylamindisulfonsäure wurde durch Alkali zersetzt und mit Wasserdampf das Amin abgetrieben. Aus der alkalischen Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure das saure Natriumsalz der 1, 4, 8-Benzylnaphtylamindisulfonsäure in mikroskopischen Nädelchen gefällt.

0,1226 g Substanz gaben 3,5 ccm N bei 24° und 758 mm Druck.

| Berechnet für $C_{17}H_{14}NS_2O_6Na$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 415 | |
| N = 3,37 | 3,16 %. |

Die Ausbeuten an Benzylamin betrugen bei der 1, 4, 7-Benzylnaphtylamindisulfonsäure 77,4 %, bei der 1, 4, 8-Benzylnaphtylamindisulfonsäure 74,4% der Theorie.

## Umkochung der höher benzylierten Naphtylamin-sulfonsäuren.

### 1. Höher benzylierte Naphthionsäure.

Das in Lösung befindliche Kondensationsprodukt wurde, mit 15 Molekülen Bisulfit versetzt, zuerst einige Stunden lang am Rückflußkühler und, als dabei nur ein sehr geringer Fortschritt der Abspaltung sich zeigte, im Autoklaven auf 125° bis 150° 12 Stunden lang erhitzt. In der Kälte schied sich ein ölförmiger dunkler Niederschlag ab, der aus dem Benzylaminsalz einer benzylierten Säure bestand und für sich mit Bisulfit weiter behandelt wurde, wobei jedoch nur eine teilweise Umkochung stattfand. Das Filtrat vom obigen ölförmigen Niederschlag enthielt noch unveränderte Benzylnaphtylaminsulfonsäure, deren Menge durch weiteres Kochen nicht abnahm.

Die Ausbeute an Benzylamin betrug nur 12,3 % und zwar wurde ausschließlich Monobenzylamin erhalten, da die höher benzylierten Produkte, wie erwähnt, durch Bisulfit selbst bei Temperaturen bis 150° nicht verändert werden.

0,1100 g Substanz gaben 10 ccm N bei 27,5° und 753 mm Druck.

| Berechnet für $C_7H_7.NH_2.HCl$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 9,76 | 9,91 %. |

### 2. Höher benzylierte 1,4,8-Naphtylamindisulfonsäure.

Ähnliche Ergebnisse lieferte die Umkochung dieses Kondensationsproduktes mit 15 Molekülen Bisulfit. Da nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler eine merkliche Abnahme des Ausgangsmaterials nicht stattfand, wurde noch 8 Stunden lang im Autoklaven auf 125°—150° erhitzt. In der Kälte hatte sich wie gewöhnlich ein fester Niederschlag abgeschieden, der aus dem Monobenzylaminsalz einer Sulfonsäure bestand, deren Farbenreaktionen auf eine Naphtolsulfonsäure hindeuteten; auch im klaren Filtrat ließ sich fast ausschließlich Naphtoldisulfonsäure nachweisen. Die Ausbeute an Monobenzylamin betrug jedoch hier nur nur 20,3 % der Theorie.

0,1143 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 28° und 758 mm Druck.

| Berechnet für $C_7H_7.NH_2.HCl$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 9,76 | 9,77 %. |

### Versuch zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Naphthionsäure und Äthylenbromid.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, gelang es nicht, eine Kondensation zwischen Naphthionsäure und Äthylenbromid herbeizuführen. Wenn sich auch in einem Versuchsfalle ein Kondensationsprodukt der 1,4-Naphtylaminsulfonsäure mit Äthylenbromid nachweisen ließ, so war diese Bildung doch derart geringfügig, daß praktisch von einem Versagen der Reaktion gesprochen werden mußte.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

1. Angewendet $^1/_{20}$ Molekül Natriumnaphthionat = 12,2 g, $^1/_{20}$ Molekül Äthylenbromid = 9,7 g und $^3/_{20}$ Molekül Soda = 16 g in 100 ccm Wasser gelöst. Durch stundenlanges Kochen verschwand nach und nach das Äthylenbromid, während die Naphthionsäure unverändert zurückerhalten wurde.

Die Umsetzung des Äthylenbromids wurde durch zeitweises Titrieren einer neutralisierten Probe mit $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung beobachtet. Nach 6 stündigem Erhitzen waren 25% nach 12 Stunden 67% und nach 22 Stunden 91% des Bromids umgesetzt.

2. Der gleiche Ansatz mit Natriumacetat als Bromwasserstoff bindendes Mittel wurde bis zum Verschwinden des Äthylenbromids gekocht. Nach 6 Stunden waren 27,5%, nach 12 Stunden 63% des Broms abgespalten.

Mit Mineralsäure wurde ein kristallinischer Niederschlag gefällt, der zum weitaus größten Teil aus Naphthionsäure bestand neben einer kleinen Menge eines Körpers, der in saurer Lösung mit p-Nitrodiazobenzolchlorid einen tief violetten Farbstoff gab. (Naphthionsäure gibt unter gleichen Bedingungen eine bräunlichrote Fällung.) Durch mehrmaliges partielles Aussalzen gelang es, das violett kuppelnde Produkt etwas anzureichern. Im Filtrat befand sich dann nur Naphthionsäure, im Rückstand das Kondensationsprodukt. Es war jedoch nicht möglich, den Körper frei von Naphthionsäure zu erhalten.

Zu gleichen Ergebnissen — in geringer Menge die Bildung eines mit Diazolösung violett kuppelnden Körpers — führte die Anwendung eines Überschusses von Äthylenbromid und demgemäß längeres Kochen. Auch Erhitzen im Autoklaven auf

125° mit 3 Molekülen Äthylenbromid hatte keinen besseren Erfolg.

3. Um eine innigere Mischung des Amins mit dem Äthylenbromid zu erreichen, wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung gearbeitet, die das Naphthionat in der Hitze leicht aufnimmt. Der Ansatz mit Natronlauge ergab beim Kochen am Rückflußkühler nur eine Abspaltung des Broms und zwar vollzog sich diese Verseifung in etwa den gleichen Zeiten wie in den vorigen Versuchen.

4. Als Bromwasserstoff bindendes Mittel wurde schließlich auch Pyridin in wäßrig-alkoholischer Lösung benutzt. Nach 6 stündigem Kochen wurde eine Umsetzung von 15%, nach weiteren 6 Stunden eine solche von 41% des Bromids festgestellt. In der Lösung befand sich jedoch nur unveränderte Naphthionsäure.

### Einwirkung von Bisulfit auf Di-α-naphtylpiperazin.

Das Di-α-naphtylpiperazin wurde durch Zusammenschmelzen von α-Naphtylamin, Äthylenbromid und entwässertem Natriumacetat dargestellt.[1]) Der Körper ließ sich am besten aus heißem Anilin umkristallisieren. Man erhält ihn dadurch in büschelförmigen Nädelchen, die durch Kochen mit Alkohol vom anhaftenden Anilin befreit wurden. Ausbeute nur 12% der Theorie.

Weder durch Erhitzen am Rückflußkühler, noch im Einschlußrohr auf 125°—150° konnte durch Bisulfit eine Spaltung in Piperazin und α-Naphtol erreicht werden. Diese Reaktionsunfähigkeit ist wohl, wie der weitere Verlauf des Versuches zeigt, auf die völlige Unlöslichkeit des Körpers in wäßrigen Bisulfitlösungen zurückzuführen. Das Di-α-naphtylpiperazin wurde nämlich durch mehrstündiges Erwärmen mit Monohydrat auf dem Wasserbade bis zur Löslichkeit in Alkali sulfoniert und die gebildete Sulfonsäure durch Eingießen in Wasser abgeschieden. Die in Natronlauge gelöste Sulfonsäure wurde mit 15 Molekülen Bisulfit versetzt und im Einschlußrohr drei Tage lang auf 140°—160° erhitzt.

---

[1]) Ber. 22, 1782.

In einer sauer gekochten Probe war durch Diazolösung eine Naphtolsulfonsäure nachweisbar, durch Kochen einer Probe mit Alkali entwickelten sich alkalisch riechende Dämpfe, die feuchtes Lackmuspapier bläuten. Durch Wasserdampfdestillation des alkalisch gemachten Reaktionsgemisches konnte jedoch nur eine sehr geringe Menge Piperazin erhalten werden.

## Darstellung arylierter β-Naphtylamine.

### 1. Kondensation von β-Naphtol-6,8-disulfonsäure mit p-Phenylendiamin.

### p-Amidophenyl-β-Naphtylamin-6,8-disulfonsäure.

39 g Naphtoldisulfonsäure G (88 prozent.), 100 ccm Wasser, 120 ccm Bisulfit (36 prozent.) und 10,8 g p-Phenylendiamin wurden 15 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit war klar gelbbraun. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem gelben kristallinischen Magma, das abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 35,5 g = 81,8 % der Theorie.

Die gelben Kristalle von p-Amidophenylamido-G-Säure waren äußerst leicht in heißem, etwas weniger leicht in kaltem Wasser löslich und hieraus in gelblichen mikroskopischen Nädelchen kristallisierbar. Der Körper wurde nochmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert und das so erhaltene saure Natriumsalz nach dem Erhitzen auf 110° analysiert.

I. 0,2197 g Substanz gaben 0,0367 g $Na_2SO_4$.
II. 0,1555 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 21° und 750 mm Druck.

| Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2S_2O_6Na$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 416 | |
| Na = 5,52 | 5,41 % |
| N = 6,73 | 6,50 „ . |

### 2. Kondensation von β-Naphtol-6,8-disulfonsäure mit p-Amidophenol.

### p-Oxyphenyl-β-Naphtylamin-6,8-disulfonsäure.

39 g Naphtoldisulfonsäure G (88 prozent.) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 15 g durch Alkali neutralisiertem p-Amidophenolchlorhydrat und 180 ccm Bisulfit (36 prozent.) 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.

Die rotbraun gefärbte, trübe Flüssigkeit ließ beim Erkalten nur geringe Kristallausscheidung eintreten. Die Lösung wurde daher mit Kochsalz in der Siedehitze bis nahe zur Sättigung versetzt, wonach in der Kälte ein reichlicher kristallinischer Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen wurde. Ausbeute 35 g = 84 % der Theorie.

Sowohl das neutrale, als auch das saure Natriumsalz der p-Oxyphenylamido-G-Säure waren in Wasser äußerst leicht löslich und hieraus nicht kristallisierbar. Durch Umkristallisieren aus heißer konzentrierter Salzsäure erhält man den Körper in weißgelben Nädelchen. Zur Analyse wurde das saure Natriumsalz bei 110° getrocknet.

I. 0,2140 g Substanz gaben 6,5 ccm N bei 17° und 748 mm Druck.
II. 0,3476 g Substanz gaben 0,0616 g $Na_2SO_4$.

| Berechnet für $C_{16}H_{12}NO_7S_2Na$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 417 | |
| N = 3,35 | 3,44 % |
| Na = 5,51 | 5,66 „. |

### Versuche zur Kondensation von $\beta$-Naphtol-3,6-disulfonsäure und p-Phenylendiamin (sowie Anilin).

Wie schon ausgeführt worden ist, zeigt die 2,3,6-Naphtoldisulfonsäure R infolge der ortho-Stellung der Sulfongruppe zur Hydroxylgruppe ein abweichendes Verhalten bei der Arylidierung. Durch Erhitzen von R-Säure mit Anilin und Bisulfit am Rückflußkühler hat schon Bucherer vergeblich versucht, die Phenylnaphtylamindisulfonsäure zu erhalten. Die Kondensationsversuche wurden unter gesteigerten Reaktionsbedingungen fortgesetzt, indem obiges Gemisch im Autoklaven auf 125°, sodann längere Zeit auf 150° erhitzt wurde, es wurden jedoch nur die Ausgangsmaterialien zurückerhalten.

Der gleiche negative Erfolg wurde bei Anwendung von p-Phenylendiamin an Stelle des Anilins erzielt. Weder durch Erhitzen am Rückflußkühler, noch im Autoklaven auf 125° bis 150° konnte eine nur irgendwie nennenswerte Kondensation herbeigeführt werden.

### 4. Kondensation von β-Naphtol-6-sulfonsäure und p-Phenylendiamin.

Das Kondensationsprodukt aus einem Molekül p-Phenylendiamin und einem Molekül Schäffer-Säure ist schon beschrieben worden.[1])

Bei dem Versuch, 2 Mol. Schäffer-Säure mit einem Molekül Diaminbase zu kondensieren, gelang es jedoch nicht, reine Dinaphtyl-p-Phenylendiamindisulfonsäure darzustellen. Das aus wenig heißem Wasser in glänzenden Kriställchen erhaltene Natriumsalz gab bei der Analyse Zahlen, die zwischen dem Mono- und dem Disubstitutionsprodukt lagen. Der Körper gibt mit Diazolösung eine schmutzig violette Färbung. Es muß vorläufig unentschieden bleiben, ob tatsächlich ein Derivat des Dinaphtyl-p-Phenylendiamins vorlag.

0,1510 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 16° und 758 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{18}N_2S_2O_6Na_2$: (Diderivat)
M = 564 N = 4,96 %.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2SO_3Na$: (Monoderivat)
M = 336 N = 8,33 %.

Gefunden: N = 6,92 %.

### 5. Acetylierung von p-Amidophenyl-β-naphtylamin-6-sulfonsäure.

#### Monoacetyl-p-amidophenyl-β-naphtylamin-6-sulfonsäure.

21 g p-Amidophenyl-Brönnersäure wurden in wenig Wasser bei 50° klar gelöst, die Lösung mit Soda neutralisiert und einem Überschuß von Essigsäureanhydrid versetzt. Es wurde noch kurze Zeit auf 50°—60° erwärmt und erkalten gelassen.[2])

Alsbald fiel ein grauer kristallinischer Niederschlag in geringer Menge aus, der in Wasser sehr schwer löslich war, unlöslich in Alkali und organischen Lösungsmitteln. Er ließ sich aus viel siedendem Wasser in mikroskopischen Rhomben umkristallisieren. Merkwürdigerweise war der Körper völlig

[1]) Zeitschr. f. Farb- u. Text.-Chemie III, 60 f. (1904).
[2]) D. R. P. Nr. 129000.

schwefelfrei. Die Analyse der aschefreien Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,1754 g Substanz gaben 21,8 ccm N bei 13° und 755 mm Druck.
II. 0,1579 g Substanz gaben 0,3651 g $CO_2$ und 0,0991 g $H_2O$.

Gefunden:
C = 63,01 H = 6,97 N = 14,65 %.

Die nähere Untersuchung dieses Nebenproduktes wurde nicht durchgeführt.

Die acetylierte Sulfonsäure ist in Wasser leicht löslich, läßt sich aber durch Kochsalz fast quantitativ aussalzen. Sie wurde zweimal aus wenig heißem Wasser umkristallisiert. Das monoacetyl-p-amidophenyl-$\beta$-naphtylamin-6-sulfonsaure Natrium stellt ein blaustichiges kristallinisches Pulver dar, das mit p-Nitrodiazobenzolchlorid zu einem violetten unbeständigen Azofarbstoff kombiniert.

I. 0,1920 g Substanz gaben 18,3 ccm N bei 25° und 751 mm Druck.
II. 0,2569 g Substanz gaben 0,0461 g $Na_2SO_4$.

| Berechnet für $C_{18}H_{15}N_2SO_4Na$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 7,41 | 7,62 % |
| Na = 6,08 | 5,81 „ . |

### 6. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit p-Toluidin.

### p-Tolyl-$\beta$-naphtylamin.

Dieser Körper, sowie das entsprechende o-Tolylderivat wurden zuerst von Merz und Friedländer[1]) durch Erhitzen von p-Toluidinchlorcalcium mit $\beta$-Naphtol auf 280° erhalten.

In der Technik wird dieser Körper wohl durch Erhitzen von $\beta$-Naphtol mit p-Toluidin auf höhere Temperatur dargestellt.

25 g technische $\beta$-Oxynaphtoësäure, in Alkali gelöst, wurden mit einem Überschuß von technischem p-Toluidin, 25 g = 2 Moleküle, und 250 g Bisulfit (36 prozent.) im siedenden Wasserbade unter stetem Rühren erhitzt. Es begann bald Gasentwicklung ($CO_2$) und nach 6—8 stündigem Erhitzen war in dem Gemisch keine $\beta$-Oxynaphtoësäure mehr nachzuweisen. In der Kälte erstarrte die oben aufschwimmende Ölschicht zu einem Kristall-

[1]) Ber. 14, 2343; 16, 2082.

kuchen, und aus der dunkel gefärbten Lösung kristallisierte das nicht in Reaktion getretene β-Naphtol aus. Zur Aufarbeitung wurde der Kristallkuchen fein zerrieben, mit dem übrigen Reaktionsgemisch wieder vereinigt und das Ganze mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, um alles β-Naphtol sicher in Lösung zu bringen. Das überschüssige p-Toluidin wurde hierauf mit Wasserdampf abgetrieben; zurückerhalten wurden 17,3 g p-Toluidin.

Es hinterblieb in der rotbraunen, alkalischen Flüssigkeit ein brauner Kristallniederschlag, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Die Ausbeute an roher Naphtylaminbase betrug 19 g = 81,5 % der Theorie, berechnet auf β-Oxynaphtoësäure.

Der Körper wurde mit Tierkohle entfärbt und zweimal aus heißem Alkohol umkristallisiert. Er stellte dann weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 102—103° dar, die in alkoholischer Lösung eine schön blaue Fluoreszenz zeigen. Er erwies sich als identisch mit p-Tolyl-β-naphtylamin (a. a. O.). Die rotbraune, alkalische Mutterlauge gab mit konzentrierter Salzsäure im geringen Überschuß versetzt eine Ausscheidung weißer Kristallschuppen in der Menge von etwa 7 g; sie erwiesen sich als β-Naphtol, β-Oxynaphtoësäure war darin nicht nachzuweisen.

0,1856 g Substanz gaben 10 ccm N bei 20° und 758 mm Druck.

| Berechnet für $C_{17}H_{15}N$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 233 | |
| N = 6,01 | 6,14 %. |

## 7. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit m-Toluidin.

### m-Tolyl-β-naphtyamin.

19 g β-Oxynaphtoësäure, 16 g m-Toluidin und 200 g Bisulfit wurden wie im vorigen Versuch erbitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches vollzog sich analog derjenigen des p-Tolylproduktes. Es hinterblieb jedoch nach dem Abtreiben der überschüssigen m-Toluidinbase eine auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Ölschicht, die erst nach längerem Stehen im Eisschrank grieslich und schließlich kristallinisch wurde.

Dieser Rückstand wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen; erhalten wurden 8 g = 34,3% eines rotbraunen Kristallpulvers. Die alkoholische Lösung des Körpers wurde nach Entfärbung mit Tierkohle in der Siedehitze mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei die Base große Neigung zeigte, ölig auszufallen. Nach einiger Zeit kristallisierte das m-Tolyl-β-naphtylamin in weißen Nädelchen aus, die nach nochmaliger Wiederholung dieser Reinigung den konstanten Schmelzp. 67—68° zeigten. Der Körper war leicht löslich Benzol, Aceton, Ligroin, Äther und heißem Alkohol, in letzterem mit blauer Fluoreszenz, etwas schwerer in kaltem Alkohol.

I. 0,1489 g Substanz gaben 8,1 ccm N bei 17° und 742 mm Druck.
II. 0,1682 g Substanz gaben 0,5234 g $CO_2$ und 0,0965 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{17}H_{15}N$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 233 | |
| C = 87,55 | 87,46 % |
| H = 6,43 | 6,56 „ |
| N = 6,01 | 6,16 „. |

## 8. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit o-Toluidin.

### o-Tolyl-β-naphtylamin.[1])

19 g β-Oxynaphtoësäure, in Alkali gelöst, wurden mit 21,4 g o-Toluidin (2 Moleküle) und 200 g Bisulfit unter Rühren bis zum Verschwinden der Carbonsäure im Wasserbade erhitzt. Das oben aufschwimmende Öl wurde beim Erkalten nicht fest und auch nach dem Abtreiben des überschüssigen o-Toluidins mit Wasserdampf blieb der Rückstand schwarz und schmierig und war durch nichts zur Kristallisation zu bringen. Auch Einleiten von HCl-Gas in die Benzollösung gab nur ölige Ausscheidung. Daß sich jedoch die Kondensation normal vollzogen hatte, bewies die violette Azofarbstoffbildung beim Kuppeln einer alkoholischen Lösung der Schmiere mit Diazolösung.

Die Aufarbeitung eines neuen Ansatzes wurde daher ohne Anwendung von Wasserdampf ausgeführt, der anscheinend eine verschmierende Wirkung auf den Körper ausübte.

---

1) Ber. 16, 2082.

Das Reaktionsgemisch wurde im Scheidetrichter mit Benzol gut durchgeschüttelt, wodurch die Tolylnaphtylaminbase, das überschüssige o-Toluidin und das $\beta$-Naphtol von dem Benzol aufgenommen wurden, das von der anorganischen Schicht leicht getrennt werden konnte. Die Benzollösung wurde zur Entfernung des $\beta$-Naphtols wiederholt mit Natronlauge ausgeschüttelt, bis in einer Probe mit p-Nitrodiazobenzolchloridlösung keine Spur von $\beta$-Naphtol sich mehr nachweisen ließ. Darauf wurde das o-Toluidin durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entfernt, bis eine diazotierte Probe mit alkalischer R-Salzlösung keine Farbstoffbildung mehr zeigte. Die mit Chlorcalcium getrocknete Benzollösung wurde mit trocknem Salzsäuregas gesättigt, wodurch sich beim Stehen das Chlorhydrat vollständig in harten bräunlichen Kristallkrusten ausschied. Diese Krusten wurden auf Ton zerrieben, um sie noch von einer geringen Menge eines leicht flüssigen Öles zu befreien, sie stellten dann ein hellbraunes Kristallpulver dar. Ausbeute 7,5 g = 27,7 % der Theorie.

Das salzsaure Salz wurde in Alkohol gelöst (blaue Fluorescenz) und mit verdünntem Alkali zersetzt; nach Zusatz von viel Wasser schied sich die Base als hellbraunes Öl ab, das nach längerem Stehen im Eisschrank fest und kristallinisch wurde. Die Base löste sich sehr leicht in Benzol, Aceton, Äther, Chloroform, Alkohol, Ligroin und schied sich aus diesen Lösungsmitteln beim freiwilligen Eindunsten an der Luft stets ölförmig wieder aus. Es gelang durch ganz langsames Eindunsten einer Ligroinlösung im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure im Eisschrank den Körper in braungefärbten, gut ausgebildeten, kompakten Kristallen zu erhalten, die jedoch schon bei 40° schmolzen. Durch Fortsetzung dieser Kristallisationsmethode wurde die Tolylnaphtylaminbase nach und nach in weißen Blättchen vom Schmelzp. 93° und weiter in büschelförmig angeordneten Säulchen vom konstanten Schmelzp. 105° erhalten, entgegen dem in der Literatur (a. a. O.) angegebenen Schmelzp. 95°—96°.

Die einzelnen Kristallisationen vollzogen sich stets unter beträchtlicher Bildung schmieriger brauner Krusten, so daß die jedesmaligen Ausbeuten an reiner Substanz sehr gering waren.

0,2300 g Substanz gaben 12,6 ccm N bei 18° und 749 mm Druck.

| Berechnet für $C_{17}H_{15}N$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 233 | |
| N = 6,01 | 6,23 %. |

## 9. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit m-Xylidin.

($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4$.)

### m-Xylyl-β-naphtylamin.

Das Gemisch von 19 g β-Oxynaphtoësäure, 20 g m-Xylidin und 200 g Bisulfit wurde wie in den vorhergehenden Versuchen behandelt. Die Aufarbeitung des alkalisch gemachten Reaktionsproduktes mittelst Wasserdampf ergab ebenfalls nur Schmieren, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren. Jedoch führte auch hier Ausschütteln der Benzollösung mit Alkali und Salzsäure und Überführung der Base in das Chlorhydrat zum Ziele. Das m-Xylyl-β-naphtylaminchlorhydrat kristallisierte beim Stehen aus der mit Salzsäuregas gesättigten Benzollösung in mikroskopischen rhombischen Täfelchen.

Das salzsaure Salz wurde in Alkohol gelöst (blaue Fluorescenz) und mit Alkali und Wasser die Base zur Abscheidung gebracht. Aus der milchigen Emulsion setzte sich bald ein hellbraunes Öl ab, das nach längerem Stehen im Eisschrank zum größten Teil fest und kristallinisch wurde. Durch Aufstreichen auf Ton wurden die Kristalle vollkommen von öligen Bestandteilen getrennt.

Die Base löste sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln und schied sich ebenfalls beim Eindunsten an der Luft völlig ab.

Auch hier gelang es, durch langsame Eindunstung der Ligroinlösung der Base im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure im Eisschrank, diese in kristallinischer Form zu erhalten und durch mehrmaliges Wiederholen dieser Methode zu reinigen. Das m-Xylyl-β-naphtylamin kristallisierte in großen, durchsichtigen rhombischen Säulen vom Schmelzp. 40°.

I. 0,1727 g Substanz gaben 8,6 ccm N bei 19° und 742 mm Druck.
II. 0,1232 g Substanz gaben 0,3939 g $CO_2$ und 0,0770 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{18}H_{17}N$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 247 | |
| C = 87,45 | 87,19 % |
| H = 6,88 | 6,94 „ |
| N = 5,66 | 5,58 „. |

### 10. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit p-Anisidin.

#### p-Methoxyphenyl-β-naphtylamin.

Der Ansatz vom 19 g β-Oxynaphtoësäure, in Alkali gelöst, 20 g p-Anisidinchlorhydrat, mit der äquivalenten Natronlauge abgesättigt, und 200 g Bisulfit (33 prozent.) wurde 8—10 Stunden lang unter Rühren im Wasserbade erhitzt, bis Oxynaphtoësäure nicht mehr nachzuweisen war. Das überschüssige p-Anisidin wurde aus dem alkalisch gemachten Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es wurden 18,5 g = 74 % an rohem p-Anisidyl-β-naphtylamin erhalten.

Der Körper wurde zur Entfärbung der dunklen alkoholischen Lösung mit Tierkohle gekocht. Das p-Methoxyphenyl-β-naphtylamin kristallisiert aus Alkohol in weißen, lanzettförmigen Blättchen, aus heißem Ligroin in rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 104°. Die Base ist leicht löslich in Benzol, Äther, in heißem Alkohol und heißem Ligroin, etwas schwerer in kaltem Alkohol und Ligroin. Die alkoholische Lösung zeigte eine schön blaue Fluorescenz.

I. 0,1338 g Substanz gaben 7,1 ccm N bei 26° und 750 mm Druck.
II. 0,1425 g Substanz gaben 0,4276 g $CO_2$ und 0,0796 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{17}H_{15}NO$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 249 | |
| C = 81,92 | 81,82 % |
| H = 6,02 | 6,20 „ |
| N = 5,62 | 5,81 „ |

### 11. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit o-Anisidin.

#### o-Methoxyphenyl-β-naphtylamin.

Man erhitzte ein Gemenge von 19 g β-Oxynaphtoësäure, in Alkali gelöst, 32 g o-Anisidinchlorhydrat (2 Moleküle), mit

Natronlauge neutralisiert, und 200 g Bisulfit (33 prozent.) wie im vorigen Versuch. Die Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf ergab auch hier nur zähe Schmieren, die nicht kristallisierbar waren. Die Aufarbeitung analog derjenigen des o-Tolyl-β-naphtylamins führte auch hier zum Erfolg. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die getrocknete Benzollösung fällt das Chlorhydrat in kristallinischer Form aus. Ausbeute 7,3 g = 25,6 % der Theorie. Aus dem in Alkohol gelösten, salzsauren Salz wurde mit Natronlauge und Wasser die freie Base abgeschieden, die sich aus der anfangs milchigen Emulsion nach längerem Stehen in braunen mikroskopischen Nädelchen abschied. Ihre alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt. Durch Zusatz von Wasser in der Siedehitze erhielt man das o-Anisidyl-β-naphtylamin in kugelig angeordneten Blättchen vom Schmelzp. 68°. Die Base ist sehr leicht in organischen Lösungsmitteln löslich.

0,1516 g Substanz gaben 7,65 ccm N bei 21° und 746 mm Druck.

| Berechnet für $C_{17}H_{15}NO$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 249 | |
| N = 5,62 | 5,63 %. |

## 12. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit p-Phenetidin.

### p-Äthoxyphenyl-β-naphtylamin.

19 g β-Oxynaphtoësäure, in Alkali gelöst, wurden mit 17 g p-Phenetidin und 200 g Bisulfit (33 prozent.) unter Rühren im Wasserbade 7—8 Stunden lang bis zum Verschwinden der β-Oxynaphtoësäure erhitzt. Aus dem alkalisch gemachten Reaktionsgemisch wurde das überschüssige p-Phenetidin mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Es wurden 16 g = 60,8 % eines rotbraunen Pulvers erhalten. Der Körper wurde in Ligroin gelöst und zur Entfärbung die braune Lösung einige Stunden lang mit Tierkohle gekocht. Aus der Ligroinlösung kristallisierte das p-Äthoxyphenyl-β-naphtylamin in glänzenden, weißen Blättchen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzp. 95° zeigten. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Ligroin, etwas weniger

in kaltem Ligorin und kaltem Alkohol. In alkoholischer Lösung hat die Base eine schöne blaue Fluorescenz.

I. 0,1986 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 28° und 750 mm Druck.
II. 0,1537 g Substanz gaben 0,4620 g $CO_2$ und 0,0931 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{18}H_{17}NO$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 263 | |
| C = 82,12 | 81,97 % |
| H = 6,46 | 6,72 „ |
| N = 5,32 | 5,48 „. |

### 13. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit m-Toluylendiamin.

#### m-Amidotolyl-β-naphtylamin.

Der wie gewöhnlich mit 18 g ($1^1/_2$ Molekül) m-Toluylendiamin bereitete Ansatz wurde unter Rühren bis zum Verschwinden der Carbonsäure im Wasserbade erhitzt. Man hat darauf zu achten, daß nicht länger als nötig erhitzt wird, da Bisulfit mit der Zeit auf das Toluylendiamin unter Entwicklung von Ammoniak einwirkt. Nach beendeter Reaktion hatte sich ein Produkt in Gestalt kleiner Kugeln abgeschieden, die fein zerrieben und wieder mit dem Übrigen vereint wurden. Bei der Behandlung mit Alkali trat besonders in der Hitze der Geruch nach Ammoniak auf, ein Zeichen für eine teilweise Zersetzung des Diamins durch Bisulfit. Es hinterblieb ein Rückstand von 13,6 g = 54,8% der Theorie.

Da der Körper sich sehr schwer aus organischen Lösungsmitteln umkristallisieren ließ, wurde er über das Chlorhydrat gereinigt. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die mit Tierkohle entfärbte Benzollösung fiel das salzsaure Salz als kristallinisches Pulver aus. Dieses wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser in weißen Nädelchen erhalten, die an der Luft sich violett färbten. Aus dem in Alkohol gelösten Chlorhydrat wurde die Base durch wäßriges Ammoniak zur Abscheidung gebracht. Aus dieser Ausscheidung, die noch etwas chlorhaltig war, wurde durch Lösen in sehr viel heißem Ligroin und Stehen der Lösung ein rötliches Kristallpulver vom Schmelzp. 95° erhalten. Die Base ist sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Aceton, sehr schwer in kaltem, etwas weniger schwer in heißem Ligroin.

Sie löst sich beim Erhitzen in verdünnter Salzsäure und beim Erkalten kristallisiert das einfach salzsaure Salz aus. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 205°.

I. 0,1280 g Substanz gaben 12,6 ccm N bei 20° und 755 mm Druck.
II. 0,1354 g Substanz gaben 0,4073 g $CO_2$ und 0,0801 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 248 | |
| C = 82,25 | 82,04 % |
| H = 6,45 | 6,57 „ |
| N = 11,29 | 11,18 „. |

## 14. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit p-Phenylendiamin.

### p-Amidophenyl-2-amidonaphtalin.

19 g β-Oxynaphtoësäure wurden in Alkali gelöst und mit 11 g reinem p-Phenylendiamin und mit 200 g Bisulfit (33 prozentig) 6 Stunden lang im Wasserbade oder etwas kürzere Zeit am Rückflußkühler erhitzt; nach dieser Zeit war keine Carbonsäure mehr vorhanden.

In der Kälte schied sich ein brauner kristallinischer Kuchen am Boden des Gefäßes ab. Der trockene Kristallkuchen wurde, fein gepulvert, mehrere Male in der Hitze mit Alkali digeriert, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, bis die alkalische Flüssigkeit frei von β-Naphtol war. Es hinterblieb ein weißliches Kristallpulver, das beim Aufbewahren schnell blau wurde. Ausbeute 15 g = 64 % der Theorie.

Durch wiederholtes Ausziehen dieses Rückstandes mit viel heißem Ligroïn wurden rötliche, büschelförmige Nädelchen erhalten, während eine beträchtliche Menge eines in Ligroïn sehr schwer löslichen schwärzlichen Pulvers zurückblieb. Nach Entfärbung mit Tierkohle und mehrmaligem Umkristallisieren aus viel heißem Ligroïn wurde das Mononaphtyl-p-Phenylendiamin in Gestalt feiner, glänzender Nädelchen vom Schmelzpunkt 94° erhalten. Die Base ist sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Äther, Alkohol, in letzterem mit blauer Fluorescenz; sehr schwer in kaltem, etwas mehr in heißem Ligroïn. Als Derivat des p-Phenylendiamins ist der Körper in heißem Wasser etwas löslich.

Eine vorteilhafte Reinigungsmethode ließ sich auch durch fraktionierte Fällung der feuchten Benzollösung des Körpers mit Ligroïn ausführen. Die tief dunkel gefärbte Benzollösung wurde mit einigen Tropfen $H_2O$ und in der Hitze so lange mit Ligroïn versetzt, bis sich schwarze Kristallkrusten ausschieden und die Lösung hellbraun gefärbt war. Man filtrierte schnell ab; aus dem Filtrat kristallisierte besonders nach Zusatz von mehr Ligroïn der Körper in hellgefärbten büschelförmigen Nädelchen. Durch Wiederholung dieses Vorganges wurde reines Naphtyl-p-Phenylendiamin erhalten.

I. 0,1259 g Substanz gaben 0,3788 g $CO_2$ und 0,0693 g $H_2O$.
II. 0,1103 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 21° und 756 mm Druck.

| Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 234 | |
| C = 82,05 | 82,04 % |
| H = 5,98 | 6,11 „ |
| N = 11,96 | 12,11 „. |

Kocht man das p-Amidophenyl-$\beta$-naphtylamin mit verdünnter Salzsäure, so löst es sich auf; beim Erkalten scheidet sich sofort der größte Teil des entstandenen Chlorhydrates in kleinen farblosen Nädelchen aus, die sich beim Aufbewahren grün färben. Das einfach salzsaure Salz löst sich etwas in kochendem Wasser und kristallisiert in der Kälte in farblosen Nädelchen. Das Salz schmilzt unter Zersetzung gegen 240°.

Zur Analyse wurden das Mono- ebenso wie das Dichlorhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Kalilauge titriert.

0,2209 g Substanz brauchten 7,5 ccm KOH vom Titer
1 ccm = 0,00597 g KOH.

| Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl = 13,12 | 12,84 %. |

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung des Mononaphtyl-p-Phenylendiamins schied sich das zweifach salzsaure Salz aus. In der Wärme löst sich das Dichlorhydrat leicht in Wasser auf, beim Erkalten scheidet sich jedoch das Monochlorhydrat ab. In Alkohol ist das Dichlorhydrat mit blauer Fluorescenz leicht löslich. Es färbt sich beim Aufbewahren schnell grün und schmilzt wie das Monochlorhydrat unter Zersetzung bei 240°.

0,2267 g Substanz brauchten 13,4 ccm KOH vom Titer
1 ccm = 0,00597 g KOH.

| Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2Cl_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl = 23,12 | 22,86 %. |

### Monoacetyl-p-amidophenyl-β-naphtylamin.

Das p-Amidophenyl-β-naphtylamin wurde, in wäßrigem Alkohol gelöst, mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade auf 50° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Acetylprodukt als Gallerte ausschied. Durch Reiben der Gefäßwände und Stellen in Eis wurde diese nach einiger Zeit kristallinisch. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Nach zweimaligem Lösen in Alkohol und Fällen in der Siedehitze mit Wasser ist der Körper rein und schmilzt konstant bei 160°. Aus Benzol kristallisierte er schwierig in strahlenförmigen Stäbchen.

0,1123 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 18° und 760 mm Druck.

| Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 216 | |
| N = 10,14 | 10,28 %. |

Die entsprechende Diacetylverbindung darzustellen gelang nicht. Durch Erhitzen von p-Amidophenyl-β-naphtylamin mit Essigsäureanhydrid und Eingießen des Reaktionsproduktes in viel kaltes Wasser wurde ein Öl erhalten. Trotz eingehender Versuche gelang es nicht, dieses zur Kristallisation zu bringen.

Der sehr bedeutende Rückstand von der Ligroïnextraktion wurde auf Dinaphtyl-p-Phenylendiamin untersucht. Er wurde in Benzol heiß gelöst und von einem unlöslichen Anteil abfiltriert. Eine Trennung von Mono- und Dinaphtyl-p-Phenylendiamin wurde auf Grund folgender Überlegung versucht: Durch Einleiten von Salzsäuregas fallen die zweifach salzsauren Salze des Mono- und Dinaphtyl-p-Phenylendiamins aus. Beim Kochen mit Wasser bildet das Mononaphtyl-p-Phenylendiamindichlorhydrat das in heißem Wasser lösliche und beständige einfach salzsaure Salz, während aus dem Dinaphtyl-p-Phenylendiamindichlorhydrat die Salzsäure völlig abgespalten wird und die freie Base als in Wasser unlöslich sich ausscheidet.

Demgemäß wurden die aus der Benzollösung ausgeschiedenen Chlorhydrate mit Wasser gekocht, wobei der größte Teil in Lösung ging, und alsdann heiß filtriert. Aus dem

Filtrat kristallisierte ein Körper in weißen, bald blaugrün werdenden Nadeln, der sich als das einfach salzsaure Salz des Mononaphtyl-p-Phenylendiamins erwies.

Der Rückstand bestand aus einer geringen Menge eines blauschwarzen Pulvers, das mit Tierkohle entfärbt und aus Benzol zweimal umkristallisiert, feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 228° ergab. Zur Analyse war die Substanzmenge zu gering. Es ist aber wohl anzunehmen, daß der Körper das Dinaphtyl-p-Phenylendiamin darstellt. Trotz verschiedener Versuche gelang es nicht, ein Produkt zu erhalten, welches größere Mengen des Körpers vom Schmelzp 228° aufwies. Selbst Erhitzen eines Gemenges von mehr als zwei Molekülen $\beta$-Oxynaphtoësäure auf ein Molekül Diaminbase und der nötigen Menge Bisulfit im Autoklaven auf 125°—130° hatte keinen besseren Erfolg. Es wurde fast nur Mononaphtyl-p-Phenylendiamin neben verschwindenden Mengen jenes Nebenproduktes erhalten.

Wendet man bei obigen Versuchen statt der $\beta$-Oxynaphtoësäure $\beta$-Naphtol an, so erfolgt die Kondensation weit schwieriger. Erst nach tagelangem Erhitzen am Rückflußkühler war der größte Teil des $\beta$-Naphtols in Reaktion getreten. Durch Zusatz von Kochsalz zum Gemisch war die Siedetemperatur auf 103°—104° heraufgedrückt worden. Die Ergebnisse waren dieselben wie die obigen, und zwar betrug die Ausbeute an (mit Alkali) gereinigtem Produkt 46 °/₀ der Theorie.

### 15. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure und o-Amidobenzoësäure. Naphtylanthranilsäure.

Dieser Körper wurde bereits bei höherer Temperatur durch Einwirkung von $\beta$-Naphtylamin auf chlorbenzoësaure bezw. brombenzoësaure Salze in Gegenwart von Kupfersalzen, die katalytisch wirken, dargestellt.[1])

19 g $\beta$-Oxynaphtoësäure, in Alkohol gelöst, wurden mit 14 g Anthranilsäure und 200 g Bisulfit (33 prozentig) 8 bis 10 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt, bis zum

[1]) D. R. P. Nr. 145189 (Höchster Farbwerke).

Verschwinden der Oxynaphtoësäure. In der Kälte schieden sich graubraune Massen aus, die in Alkali nicht völlig löslich waren. Dieser in Alkali und Wasser unlösliche Rückstand wurde mit Tierkohle entfärbt und aus heißem Alkohol umkristallisiert; der Körper schmolz bei 107°. Durch Schmelzpunkt, Kristallform, Farbstoffbildung mit p-Nitrodiazobenzolchlorid in ätherischer Lösung und sein sonstiges Verhalten wurde er als Phenyl-$\beta$-naphtylamin erkannt.

Wir aus besonderen Versuchen ersehen wurde, spaltet die Anthranilsäure bei längerer Einwirkung von Bisulfit in der Hitze Kohlensäure ab und geht in Anilin über. Dieses kondensiert sich mit $\beta$-Oxynaphtoësäure bezw. $\beta$-Naphtol unter Bildung von Phenyl-$\beta$-naphtylamin. Dagegen wird die Carboxylgruppe der Naphtylanthranilsäure, wie ausdrücklich festgestellt wurde, durch Kochen mit Bisulfit nicht berührt. Die Menge des Phenyl-$\beta$-naphtylamins betrug 3 g, zu dessen Bildung sich 12—13 % des angewandten Anthranilsäure zersetzt haben mußten.

Aus der alkalischen Lösung der Säure und des $\beta$-Naphtols wurde durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Bicarbonatbildung das $\beta$-Naphtol gefällt, während der größte Teil der Naphtylanthranilsäure in Lösung blieb. Das ausgefallene $\beta$-Naphtol enthielt noch beträchtliche Mengen an Carbonsäure und wurde daher nach Lösen in Alkali noch zweimal der Behandlung mit Kohlensäure unterzogen, um alle Naphtylanthranilsäure frei von $\beta$-Naphtol zu erhalten. Aus der Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure die freie Naphtylanthranilsäure als braunes amorphes Pulver gefällt. Die Ausbeute war gering, sie betrug 4,4 g = 16,7 % der Theorie.

Der Körper wurde durch stundenlanges Kochen mit Tierkohle etwas entfärbt und aus der alkoholischen Lösung in der Siedehitze mit Wasser in feinen Nädelchen gefällt. Er ließ sich auch nur schwierig aus wenig Benzol oder Alkohol umkristallisieren, und schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben des D.R.P. 145189 bei 208°.

0,2148 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 16° und 748 mm Druck.

| Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 263 | |
| N = 5,32 | 5,34 %. |

## 16. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit Amidosalicylsäure.

COOH : OH : $NH_2$ = 1 : 2 : 5.

### β-Naphtyl-5-amido-o-Oxybenzoësäure.

Der Ansatz, bestehend aus 19 g β-Oxynaphtoësäure, 19 g mit Natronlauge neutralisiertem Amidosalicylsäurechlorhydrat und 200 g Bisulfit, wurde im Wasserbade 10 Stunden lang erhitzt.

In der Kälte schied sich ein gelber amorpher Niederschlag ab, während die Mutterlauge frei vom Kondensationsprodukt war. Um die Naphtylamidosalicylsäure von beigemengtem β-Naphtol zu befreien, wurde der Niederschlag in Sodalösung gelöst und in der Wärme (50°) Kohlensäure bis zur Bicarbonatbildung eingeleitet. Das β-Naphtol fiel beim Erkalten kristallinisch aus, während die Säure zum größeren Teil in Lösung blieb. Das ausgefallene β-Naphtol weist jedoch einen starken Gehalt an Naphtylamidosalicylsäure auf; man muß daher das Verfahren mehrere Male wiederholen, um alles Kondensationsprodukt frei von β-Naphtol zu erhalten.

Aus den eingeengten Filtraten wurde mit konzentrierter Säure die Naphtylamidosalicylsäure als gelbes, amorphes Pulver abgeschieden. In Alkohol gelöst und heiß mit Wasser versetzt, kristallisierte der Körper in schönen gelben Nadeln, vermischt mit einer schwarzen schmierigen Substanz. Durch mehrfache Kristallisation aus wenig heißem Benzol erhält man die β-Naphtyl-5-amido-o-Oxybenzoësäure in viereckigen, mikroskopischen Blättchen vom Schmelzp. 176°.

Die freie Säure ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwer löslich in Ligroïn, fast unlöslich in kaltem Wasser.

I. 0,2074 g Substanz gaben 9,3 ccm N bei 19° und 746 mm Druck.
II. 0,1601 g Substanz gaben 0,4303 g $CO_2$ und 0,0731 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 279 | |
| C = 73,11 | 73,26 % |
| H = 4,65 | 5,05 „ |
| N = 5,02 | 5,05 „. |

### 17. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit Metanilsäure.

Phenyl-$\beta$-naphtylamin-3'-sulfonsäure,

$C_{10}H_7$—NH—$C_6H_4.SO_3H$ (3')

19 g $\beta$-Oxynaphtoësäure, in Alkali gelöst, 17,3 g Metanilsäure und 200 g Bisulfit wurden wie im vorigen Versuch behandelt. In der Kälte schied sich ein brauner, amorpher Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen wurde. Die Mutterlauge enthielt neben Metanilsäure und $\beta$-Naphtol nur wenig der neuen Sulfonsäure.

Der Niederschlag wurde gut getrocknet und fein zerrieben im Soxhletapparat mit Benzol extrahiert, bis im Ablauf kein $\beta$-Naphtol mehr nachweisbar war. Der Rückstand bestand aus einem grauen Pulver, frei von Metanilsäure und $\beta$-Naphtol. Durch Versetzen der konzentrierten wäßrigen Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol kristallisierte das Na-Salz der Phenyl-$\beta$-naphtylamin-m-sulfonsäure nach einiger Zeit in braunen Kristallen. Durch Entfärben mit Tierkohle und Kristallisation aus Wasser und Alkohol erhielt man den Körper rein in weißen, säulenförmigen Nädelchen.

Sowohl das Natriumsalz, als auch die freie Säure sind in Wasser leicht, in Alkohol nur sehr wenig löslich. Mit Kupferacetat fällt ein in Wasser schwer lösliches Kupfersalz aus.

0,1684 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 12° und 750 mm Druck.

| Berechnet für $C_{16}H_{12}NSO_3Na$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 321 | |
| N = 4,36 | 4,31 %. |

### 18. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit Sulfanilsäure.

Phenyl-$\beta$-naphtylamin-4'-sulfonsäure.

19 g $\beta$-Oxynaphtoësäure, 23 g sulfanilsaures Natrium und 200 g Bisulfit wurden im Wasserbade bis zum Verschwinden der $\beta$-Oxynaphtoësäure erhitzt (6—8 Stunden lang). Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschah, genau wie im

vorigen Versuch, durch Extraktion des β-Naphtols mit Benzol im Soxhletapparat und Umkristallisieren des bräunlichen pulverigen Rückstandes, unter Anwendung von Tierkohle, aus Wasser und Alkohol. Man erhält so das phenyl-β-naphtylamin-4′-sulfonsaure Natrium als kristallinisches Pulver. Das Natriumsalz ist in Wasser schwerer löslich, als das entsprechende Kondensationsprodukt mit Metanilsäure, leicht löslich aber in einem Gemisch von Wasser und Alkohol, woraus es beim Verdampfen des Alkohols kristallinisch ausfällt.

Durch Kupferacetat wird ein hellgrünes, schwer lösliches Kupfersalz gefällt.

0,1502 g Substanz gaben 6,1 ccm N bei 18° und 746 mm Druck.

| Berechnet für $C_{16}H_{12}NSO_3Na$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 321 | |
| N = 4,36 | 4,60 %. |

## 19. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit Pararosanilin.

Angewendet 19 g β-Oxynaphtoësäure, 32 g Pararosanilinchlorhydrat und 200 ccm Bisulfit. Das Pararosanilin wurde als sogenannte fuchsinschweflige Säure verwendet; letztere wurde in der Weise hergestellt, daß 32 g Fuchsin, 25 g Bisulfit und 450 ccm Wasser auf etwa 40° erwärmt und mit schwefliger Säure gesättigt wurden, so daß eine farblose Lösung entstand.

Unmittelbar nach dem Mischen der beiden Lösungen kam die Fuchsinfarbe wieder zum Vorschein, vollständig, sobald Sieden eingetreten war. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler gekocht, wobei die schnell zunehmende grüne Kristallausscheidung starkes Stoßen verursachte. Es wurde daher noch 10—12 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt, dessen Temperatur durch Kochsalzzusatz auf 105° gebracht wurde. Nach dieser Zeit war keine β-Oxynaphtoësäure mehr nachzuweisen. Die grünen Kristalle, die beträchtliche Mengen beigemengten Fuchsins enthielten, wurden abgesaugt, gewaschen und in der Hitze mehrere Male mit verdünnter Natronlauge digeriert, um alles β-Naphtol herauszulösen. Durch mehrfach wiederholtes Erhitzen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure ging der größte Teil des beigemengten Fuchsins in

Lösung, während das Naphtylfuchsin nach dem Abkühlen in unlöslichen grünen Kristallen zurückblieb.

Eine weitere Reinigung des unlöslichen Farbstoffes wurde durch Behandlung desselben mit warmer Bisulfitlösung herbeigeführt; im Gegensatz zu dem Verhalten des Kondensationsprodukts aus Fuchsin und Schäffersäure bildet der nicht sulfonierte Körper nur schwer und unvollkommen eine lösliche farblose Bisulfitverbindung. Das Naphtylfuchsin wurde durch längeres Kochen mit viel Alkohol mit rotvioletter Farbe gelöst, und diese Lösung in ca. 50° warmes, verdünntes Bisulfit unter Rühren eintropfen gelassen. (Auf diese Weise entsteht die Bisulfitverbindung des Fuchsins, die jedoch schon durch längeres Kochen der Lösung wieder zersetzt wird. Das Naphtylfuchsin bildet zwar in geringem Maße auch eine solche lösliche Bisulfitverbindung; diese wird aber erst durch Kochen mit Mineralsäuren zerlegt, wobei anwesendes Fuchsin in Lösung bleibt und der naphtylierte Körper sich ausscheidet).

Die Hauptmenge des Naphtylfuchsins schied sich bei dieser Behandlung als unlösliches, blauviolettes Pulver oder in grünen glänzenden Kriställchen aus. Diese wurden nochmals der gleichen Behandlung mit Bisulfitlösung unterworfen und dadurch ein völlig fuchsinfreies Produkt erhalten. Der Körper wurde noch, um ihn von anorganischen Verunreinigungen zu befreien, in absolutem Alkohol gelöst; beim Verdampfen desselben hinterblieb eine grün schillernde Kristallmasse. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper mit rotbrauner Farbe löslich, die beim Verdünnen mit Wasser unter Ausscheidung des Naphtylfuchsins in Blau übergeht. Wolle wird violettblau angefärbt.

Die Analyse des aschefreien Körpers ergab Zahlen, die die Substanz als ein Gemisch verschieden naphtylierter Fuchsine erkennen ließen. Trotz verschiedener Versuche gelang es nicht, die Trennung und Reindarstellung dieser Körper durchzuführen.

I. 0,1931 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei 20° und 768 mm Druck.
II. 0,1787 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 22° und 754 mm Druck.
III. 0,1512 g Substanz gaben 8,8 ccm N bei 18° und 760 mm Druck.
IV. 0,1508 g Substanz gaben 0,4433 g $CO_2$ und 0,0806 g $H_2O$.
V. 0,1527 g Substanz gaben 0,4466 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{39}H_{30}N_3Cl$: (Dinaphtylfuchsin) | | | Berechnet für $C_{29}H_{24}N_3Cl$: (Mononaphtylfuchsin) | |
|---|---|---|---|---|
| C = 81,39 | | | 77,41 % | |
| H = 5,21 | | | 5,33 „ | |
| N = 7,30 | | | 9,34 „ . | |

| Gefunden: | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| C = | — | — | — | 80,16 | 79,76 % |
| H = | — | — | — | 5,90 | — „ |
| N = | 6,88 | 6,79 | 6,71 | — | — „ . |

Der durch Bisulfit in Lösung gegangene Anteil des Reaktionsproduktes wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die schweflige Säure weggekocht, wobei die rosaviolette Farbe in tiefes Blau überging. Nach einiger Zeit schied sich, während das Fuchsin selbst gelöst blieb, ein Naphtylfuchsinkörper in Gestalt eines äußerst feinen, blauvioletten Pulvers ab. Dasselbe färbt Wolle ebenfalls blauviolett an und hat die gleichen Eigenschaften wie das oben erwähnte Naphtylderivat. Nach der Analyse zu urteilen, besteht der Körper ebenfalls aus einem Gemisch.

### 20. Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit Safranin.

19 g β-Oxynaphtoësäure, in Alkali gelöst, wurden mit 30 g Tolusafranin, ($C_{20}H_{19}N_4Cl$), 120 ccm Bisulfit und 100 ccm Wasser am Rückflußkühler erhitzt. Wegen zunehmender Kristallausscheidung fand starkes Stoßen statt, sodaß noch 10 Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurde.

In der Kälte hatte sich eine grünglänzende, zusammenhängende Kristallmasse abgeschieden, die noch viel Safranin enthielt. Die Masse wurde fein zerrieben, in heißem Alkohol gelöst und zur Entfernung des β-Naphtols in verdünntes Alkali gegossen. Die ausgefallene Farbbase wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Durch oftmals wiederholtes Lösen des Körpers in Alkohol und Eingießen in warme, stark verdünnte Salzsäure fällt das Naphtylsafranin nach und nach in wesentlich reinerer Form aus, wie die stetige Verschiebung des Farbentones (bei der jedesmal vorgenommenen Probefärbung auf Wolle) von rot nach violett zeigte.

Da Safranin in verdünnter Salzsäure verhältnismäßig wenig löslich ist, wurde der Körper mehrere Male mit Ammoniak

ausgekocht und heiß filtriert. Man erreicht so eine vollständige Trennung des unlöslichen Naphtylsafranins von dem in heißem Ammoniak beträchtlich löslichen Safranin. Der Rückstand wurde nochmals in Alkohol gelöst und durch viel Wasser eine grünglänzende Kristallmasse zur Abscheidung gebracht.

Wolle wird blauviolett angefärbt.

Nach den Analysenzahlen liegt auch hier ein Gemisch von verschieden naphtylierten Safraninen vor, deren Trennung nicht verwirklicht werden konnte.

I. 0,1443 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 18° und 748 mm Druck.
II. 0,1220 g Substanz gaben 10,7 ccm N bei 19° und 752 mm Druck.
III. 0,1258 g Substanz gaben 0,3417 g $CO_2$ und 0,0616 g $H_2O$.
V. 0,1411 g Substanz gaben 0,3827 g $CO_2$ und 0,0650 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{40}H_{31}N_4Cl$: (Dinaphtylsafranin) | Berechnet für $C_{30}H_{25}N_4Cl$: (Mononaphtylsafranin) |
|---|---|---|
| C = | 79,73 | 75,62 % |
| H = | 5,14 | 5,25 „ |
| N = | 9,30 | 11,76 „. |

| Gefunden: | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C = | — | — | 74,07 | 73,97 % |
| H = | — | — | 5,44 | 5,11 „ |
| N = | 9,85 | 9,97 | — | — „. |

## 21. Kondensation von 2,8-Dioxynaphtalin-3-carbon-6-sulfonsäure mit p-Toluidin.

### p-Tolyl-2-amido-8-naphtol-6-sulfonsäure.

Infolge der reaktionshemmenden Wirkung der Sulfongruppe in 6-Stellung auf die Hydroxylgruppe in 8-Stellung kann nur das $\beta$-Hydroxyl unter Bildung obigen Körpers reagieren. Die Carboxylgruppe wird durch Bisulfit abgespalten.

25 g technische Nigrotinsäure wurden in 100 g Wasser gelöst und mit 22 g p-Toluidin, sowie 250 g Bisulfit 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten und Stehen schied sich die p-Tolyl-$\gamma$-Säure als schwarze, schmierige Masse aus, während in der Mutterlauge viel 2,8-Dioxynaphtalin-6-sulfonsäure enthalten war. Aus der alkalischen Lösung der Schmiere wurde mit Wasserdampf das überschüssige p-Toluidin abgetrieben und sodann mit Salzsäure neutralisiert. Beim Einengen der Lösung schied sich eine schwarze Masse aus,

die in Natriumacetat gelöst, einen in Blättchen kristallisierten Körper zurückließ. Dieser wurde mehrere Male unter Anwendung von Tierkohle aus heißem Wasser umkristallisiert, und erwies sich durch Eigenschaften und Analyse als identisch mit p-Tolyl-$\beta$-naphtylamin-6-sulfonsäure.[1])

0,1165 g Substanz gaben 4,3 ccm N bei 14° und 758 mm Druck.

| Berechnet für $C_{17}H_{14}NSO_3Na$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 335 | |
| N = 4,17 | 4,33 %. |

Da es nicht möglich war, aus der durch Nebenprodukte verunreinigten Schmiere eine reine p-Tolyl-$\gamma$-Säure zu erhalten, so wurde die technische Nigrotinsäure vor der Verarbeitung einer Reinigung unterzogen.

## Reinigung der Nigrotinsäure.

30 g technische, stark verunreinigte Nigrotinsäure (saures Natriumsalz) wurden in Wasser heiß gelöst und mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Zu der tief dunkel gefärbten heißen Lösung wurde nach und nach unter öfterem Schütteln ein Überschuß von p-Toluidin gefügt. Alle Verunreinigungen der Nigrotinsäure gingen in das geschmolzene überschüssige p-Toluidin, das beim Erkalten der Lösung mit dem Schmutz auskristallisierte, während das p-Toluidinsalz der Nigrotinsäure größtenteils in Lösung blieb. Es empfiehlt sich aber, entweder die Lösung rasch und so warm als möglich vom Toluidin abzufiltrieren, da das Toluidinsalz der Nigrotinsäure in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich ist, oder in verdünnteren Lösungen zu arbeiten. Das Filtrat war nach dieser Behandlung hellgelb gefärbt und ließ beim Erkalten einen Teil des Toluidinsalzes der Nigrotinsäure in rhombischen Täfelchen fallen. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure wurde das saure Natriumsalz der Nigrotinsäure in Gestalt eines hellgelben, kristallinischen Pulvers ausgefällt, das einen geringen Gehalt an freiem p-Toluidin aufwies. Dieses kann man mit Wasserdampf leicht entfernen. Ausbeute 20 g = 66,6 % der angewandten technischen Säure.

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie, 3, 59 (1904).

Der Ansatz von 20 g gereinigter Nigrotinsäure, 50 ccm Wasser, 14 g p-Toluidin (rein) und 150 ccm Bisulfitlösung wurde bis zum Verschwinden der Carbonsäure am Rückflußkühler gekocht (10 Stunden lang). In der Kälte schieden sich Kristalle von p-Tolyl-γ-Säure und überschüssigem p-Toluidin aus, wogegen in der Mutterlauge neben großen Mengen von Dioxynaphtalinsulfonsäure sich kein Tolylnaphtylaminprodukt befand.

Um die Kondensation der Dioxysulfonsäure mit p-Toluidin, die dieselbe p-Tolyl-γ-Säure ergeben muß, herbeizuführen, wurde die Mutterlauge von neuem mit p-Toluidin und mit 10 ccm Dimethylanilin (als Kontaktsubstanz)[1]) versetzt. Trotz anhaltenden Erhitzens wurden nur noch sehr geringe weitere Mengen an p-Tolyl-γ-Säure erhalten, sodaß die Sulfitreaktion trotz des Zusatzes des Dimethylanilins in diesem Falle so gut wie versagte.

Der Kristallniederschlag von p-Toluidin und p-Tolyl-γ-Säure wurde durch Wasserdampf vom Toluidin befreit. Aus der eingeengten Lösung wurde, nach Entfärbung mit Tierkohle, durch konzentrierte Salzsäure die p-Tolyl-γ-Säure als gelbbraunes Pulver ausgeschieden. Durch Lösen desselben in Alkali und Zusatz von konzentrierter Säure in der Siedehitze fällt beim Erkalten die p-Tolyl-2-amido-8-naphtol-6-sulfonsäure in mikroskopischen Kristallnädelchen aus. Ausbeute gering.

0,1705 g Substanz gaben 6,4 ccm N bei 19° und 748 mm Druck.

| Berechnet für $C_{17}H_{15}NSO_4$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 329 | |
| N = 4,25 | 4,24 %. |

## Verhalten des β-Oxynaphtoësäureesters gegen Bisulfit.

Die technische β-Oxynaphtoësäure wurde einer Reinigung unterworfen, indem in die alkalische Lösung der Säure Kohlensäure bis zur Bicarbonatbildung eingeleitet wurde. β-Naphtol und die Verunreinigungen fielen aus; aus dem Filtrat konnte die β-Oxynaphtoësäure durch Mineralsäure in wesentlich reinerer und hellerer Form gefällt werden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 446.

Der β-Oxynaphtoësäureäthylester[1]) wurde mit 15 Molekülen Bisulfit von 36° Bé, sowie mit Bisulfit, das mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, 20 Stunden lang im Wasserbade, sodann 20 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Es war keine Einwirkung erfolgt. Das Ausgangsprodukt wurde in beiden Fällen unverändert zurückerhalten.

### Kondensationsversuch von β-Oxynaphtoësäureester mit p-Phenylendiamin und p-Toluidin.

Der Ester wurde mit 3—4 Mol. p-Phenylendiamin bezw p-Toluidin und 10 Mol. Bisulfit unter Zusatz von wenig Wasser 2 Tage lang am Rückflußkühler erhitzt. In keinem der beiden Fälle hatte sich das entsprechende β-Naphtylaminderivat gebildet; vielmehr konnten auch hier die Ausgangskörper unverändert zurückerhalten werden.

### Versuch zur Amidierung des β-Oxynaphtoësäureesters.

6,5 g des Esters wurden mit 20 ccm einer gesättigten Lösung von neutralem Ammonsulfit und 15 ccm konzentriertem Ammoniak (spez. Gewicht 0,88) im Einschlußrohr 10 Stunden lang auf 125° erhitzt. In der Kälte hatte sich ein schweres, bräunliches Öl abgeschieden, das durch weiteres 12stündiges Erhitzen auf 150° in einen Kristallkuchen verwandelt wurde.

Der Kristallrückstand wurde abgesaugt und gewaschen; in den Mutterlaugen war keinerlei kombinationsfähige Substanz vorhanden. Durch Kristallisation aus heißem Alkohol wurde der Körper in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 215°—216° erhalten, die anfänglich für β-Oxynaphtoësäure (Schmelzp. 216°) gehalten wurden. Diese lösten sich leicht in Alkali mit gelber Farbe und waren daraus mit Säuren wieder fällbar. In Sodalösung war der Körper jedoch nur in der Hitze löslich, und fiel in der Kälte wieder aus, in Natriumacetat war er unlöslich.

0,1740 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 22° und 746 mm Druck.

| Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 187 | |
| N = 7,49 | 7,40 %. |

[1]) Ber. 25, 3634.

Aus Analyse und Eigenschaften ergab sich, daß der Körper aus dem $\beta$-Oxynaphtoësäureamid,

$$C_{10}H_6\langle^{OH}_{CO.NH_2},$$

bestand. Auffällig ist der Schmelzp. 215°—216°, während in der Literatur[1]) für dieses Amid der Schmelzpunkt 185° angegeben ist.

Durch Versetzen der alkoholischen Mutterlauge mit Salzsäure wurde ein weißer voluminöser Niederschlag ausgeschieden, der teils in Alkali löslich war und ebenfalls aus $\beta$-Oxynaphtoësäureamid bestand, teils ungelöst zurückblieb. Dieser letztere größere Anteil erwies sich durch Eigenschaften und Schmelzpunkt (112°) als $\beta$-Naphtylamin. In der salzsauren alkoholisch-wäßrigen Mutterlauge war noch $\beta$-Naphtylaminchlorhydrat nachzuweisen.

### Einwirkung von Bisulfit auf 2,8-Dioxy-3-naphtoë-6-sulfonsäure.

28 g technische Nigrotinsäure (saures Natriumsalz), in Alkali gelöst, wurden mit 200 ccm Bisulfit (36° Bé) auf dem Wasserbade erhitzt. Es begann bald Kohlensäureentwicklung und nach 12 stündigem Erhitzen war keine Carbonsäure mehr nachweisbar. Schneller fand die Abspaltung der Carboxylgruppe durch Kochen am Rückflußkühler statt. Auch hier konnte der Fortgang der Umkochung durch Probenahme und Kombinieren der von der schwefligen Säure befreiten Lösung (vergl. S. 260) mit Diazolösung beobachtet werden. Die Nigrotinsäure kuppelt in acetatischer Lösung zu einem roten löslichen Azofarbstoff, dessen Nüance durch Soda nicht verändert wird, durch Alkali jedoch nach Grün umschlägt. Die Dioxynaphtalinsulfonsäure kuppelt ebenfalls leicht in Acetatlösung und bildet einen roten, wenig löslichen Azofarbstoff, dessen Nüance durch Soda nach Braun, durch Alkali nach Violett umschlägt.

Aus der Reaktionsflüssigkeit schied sich ein brauner Niederschlag ab, der sich aus seiner wäßrigen Lösung mittels

---

[1]) Ber. 25, 3635.

Kochsalz leicht aussalzen und dadurch reinigen ließ. Durch seine Eigenschaften (insbesondere Azofarbstoffbildung mit p-Nitrodiazobenzolchlorid) erwies er sich als 2-Oxynaphtalin-6-sulfonsäure (Schäffersäure).

Trotz verschiedener Versuche gelang es nicht, aus der von Schäffersäure befreiten braunen Lösung die Dioxynaphtalinsulfonsäure in analysenreinem Zustande zur Abscheidung zu bringen; jedoch erwies sie sich bei der Azofarbstoffbildung als übereinstimmend mit der durch Verschmelzen von G-Salz erhaltenen Dioxysulfonsäure. Sie bildet ein leicht lösliches p-Toluidinsalz, sowie ein in grünen, fuchsinähnlichen Kristallen sich ausscheidendes Fuchsinsalz, das jedoch weder selbst analysenrein zu erhalten war, noch auch die Abscheidung reiner Dioxynaphtalinsulfonsäure ermöglichte.

### Amidierung von 2,8-Dioxy-3-naphtoë-6-sulfonsäure.

25 g technische Nigrotinsäure (saures Natriumsalz) wurden mit 90 g Ammoniak (spez. Gewicht 0,88) und 200 ccm konzentrierter Ammonsulfitlösung 15 Stunden lang im Autoklaven auf 140°—150° erhitzt.

In der Kälte schieden sich aus dem ammoniakalischen Reaktionsgemisch feine Blättchen in der Menge von 4 g ab. Diese wurden nach der Filtration in Alkali gelöst; die Lösung wurde mit Essigsäure neutralisiert und durch Kochen mit Tierkohle etwas entfärbt. Mineralsäure fällte einen kristallinischen Niederschlag, der durch Analyse und Eigenschaften (Farbstoffbildung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid) als 2-Amidonaphtalin-6-sulfonsäure, Brönnersäure) erkannt wurde. Aus dem Reaktionsgemisch war sie als in Salzlösungen schwer lösliches Ammoniumsalz ausgeschieden worden.

0,2210 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 15° und 748 mm Druck.

| Berechnet für $C_{10}H_9NSO_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 233 | |
| N = 6,27 | 6,36 %. |

Aus allen diesen Versuchsergebnissen geht einerseits hervor, daß der Nigrotinsäure in nicht unbedeutendem Maße eine 2-Oxy-3-naphtoë-6-sulfonsäure beigemengt ist, die übrigens

auch durch die Reinigung der technischen Nigrotinsäure über das Toluidinsalz nicht vollkommen beseitigt wurde. Anderseits haben sich die Sulfitreaktionen auch in diesem Falle wieder als wertvolle Hilfsmittel bei Konstitutionsnachweisen bewährt.

Das schwarzbraune ammoniakalische Filtrat der $\gamma$-Säure wurde mit Schwefelsäure sauer gekocht und eingeengt. Beim Erkalten fiel die Amidonaphtolsulfonsäure-$\gamma$ in mikroskopischen Nädelchen aus, die durch mehrmaliges Lösen in Alkali und Fällen mit konzentrierter Mineralsäure gereinigt wurden. Die Säure stellt so ein graues Kristallpulver dar, das durch Analyse, Kristallform und Azofarbstoffbildung als identisch mit technischer $\gamma$-Säure befunden wurde. Die Ausbeute an gereinigter $\gamma$-Säure betrug 10 g = 59 %.

0,2141 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 18° und 750 mm Druck.

| Berechnet für $C_{10}H_9NSO_4$: | Gefunden: |
|---|---|
| M = 289 | |
| N = 5,85 | 5,96 %. |

---

## Schlußbemerkungen.

Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgenden Schlußsätzen kurz zusammenfassen:

Die hier beschriebene und zunächst am Beispiel des Monobenzylamins erprobte Methode zur Darstellung von Alkylaminen hat sich als wohl brauchbar erwiesen, insofern als die genannte Base frei von Nebenprodukten (insbesondere Dibenzylamin) und auch in befriedigenden Ausbeuten erhalten werden konnte.

Dibenzylamin läßt sich anscheinend nach vorliegendem Verfahren, d. h. unter Verwendung von $\alpha$-Naphtylaminsulfonsäuren, überhaupt nicht darstellen.

Für die Gewinnung von Piperazin, die übrigens weiter ausgearbeitet werden soll, empfiehlt sich die Anwendung der entsprechenden, leicht löslichen Dinaphtylsulfonsäuren.

Das Verfahren zur Darstellung arylsubstituierter $\beta$-Naphtylamine mittels der Sulfitmethode unter Verwendung von $\beta$-Oxynaphtoësäure hat sich als einer großen Ausdehnung

fähig erwiesen und ist auch in solchen Fällen durchführbar, in denen die bisherigen Methoden (wegen der erforderlichen hohen Temperatur) versagen.

Durch die Anwendung der Sulfitreaktion zur Konstitutionsaufklärung von Naphtalinderivaten konnten die bisherigen Annahmen über die Beziehungen zwischen Nigrotinsäure, Dioxynaphtalinsulfonsäure G und Amidonaphtolsulfonsäure $\gamma$ als zutreffend erwiesen werden.

---

# Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

## LXXXV. Ein Beitrag zur Darstellung von Hydro- und Organosolen der Metallsulfide;

von

**A. Lottermoser.**

Zur Gewinnung von Sulfidhydrosolen hat man bisher drei prinzipiell von einander verschiedene Wege eingeschlagen. Einmal gelingt es, die aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällten Gele einiger Sulfide, nachdem sie sorgfältig ausgewaschen und dann in reinem Wasser suspendiert wurden, durch erneute Einwirkung stark überschüssigen Schwefelwasserstoffs in das Hydrosol zu verwandeln, zu peptisieren;[1]) dann kann bei einigen Sulfidgelen durch Behandlung derselben mit Lösungsmitteln in unzureichender Menge, also durch Anätzung und nachherige Behandlung des ungelöst gebliebenen Rückstandes mit Wasser entweder in Form von Auswaschen desselben auf dem Filter oder durch Dekantation derselbe Erfolg erzielt werden;[2])

[1]) Spring und de Boeck, Bull. soc. chim. **48**, 165—170 (1887); Prost, Bull. de l'Acad. d. sc. de Bruxelles [3] **14**, 312 (1887); Winssinger, Bull. soc. chim. **49**, 452—457 (1888); Bull. Acad. Roy. Belg. **15**, 390.

[2]) Wright, Journ. Chem. Soc. **43**, 156 (1883); Ber. **16**, 1448 (1883); E. A. Schneider, Ber. **24**, 2241 (1891).

endlich entsteht stets das Hydrosol durch Ionenreaktion dann, wenn die in der Lösung ursprünglich vorhandenen und bei der Reaktion entstehenden Ionen in einer Konzentration auftreten, die unter dem Schwellenwerte ihrer Fällungswirkung bleibt.[1]) Der letztere hängt natürlich ganz von der Natur des Elektrolyten selbst ab, sinkt also ganz bedeutend mit Zunahme der Wertigkeit des Kations, vorausgesetzt, daß der Elektrolyt stark dissoziiert ist, und kann mithin auch bei um so höheren Konzentrationen liegen, je geringer die Dissoziationskonstante des Elektrolyten ist. In den meisten Fällen erhält man daher nach der dritten Methode deshalb nur sehr verdünnte Hydrosole, weil einmal meist die zur Umsetzung angewendeten Metallsalze stark dissoziiert sind, und daher die mehrwertigen Metallionen als Kationen eine besonders starke gelbildende Kraft den negativ geladenen Sulfidhydrosolen gegenüber besitzen, das andere Mal in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle durch die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff starke Säuren entstehen, die ebenfalls sofort das Gel ausscheiden, wenn eben nicht eine verschwindend kleine Konzentration eingehalten wird. Nur einige wenige bisher bekannte Ausnahmen sind hier zu erwähnen, das ist die Darstellung des Arsensulfidhydrosoles nach H. Schulze[2]) und die Gewinnung des Antimonsulfidhydrosoles, welche demselben Forscher gelang.[3]) Bei der Darstellung des ersten der erwähnten Hydrosole geht man von einer Lösung des Arsentrioxyds, einem sehr schwach dissoziierten Elektrolyten aus, bei dessen Umsetzung mit Schwefelwasserstoff überhaupt keine weiteren Elektrolyten sich bilden, wenn man von der geringen Dissoziation des Schwefelwasserstoffs absieht, die aber nicht in Frage kommt, da ja gerade dieser sogar im Stande ist, Sulfidgele zu peptisieren, wie die erste der drei genannten Darstellungsmethoden beweist. Daher kommt es auch, daß überhaupt kaum eine obere Grenze der Konzentration des Arsensulfidhydrosoles angegeben werden kann. Zur Darstellung des Antimonsulfidhydrosoles geht man

---

[1]) H. Schulze, dies. Journ. [2] 25, 431 (1882) und 27, 320 (1883); Winssinger, a. a. O.; A. Gutbier, Ztschr. anorg. Chem. 32, 292—294 (1902).

[2]) Dies. Journ. [2] 25, 431 (1882).

[3]) Daselbst 27, 320 (1883).

ebenfalls von einem schwach dissoziierten Elektrolyten, dem Brechweinstein, aus, bei dessen Umsetzung mit Schwefelwasserstoff aber nun ein zwar dissoziierter, aber ein nicht in erheblichem Maße in Ionen zerfallender Elektrolyt entsteht, der aber immerhin der Konzentration der Ausgangslösung eine Grenze setzt: nur eine Lösung, die nicht mehr als 0,5 % Antimonylkaliumtartrat enthält, gibt das Hydrosol, konzentriertere Lösungen lassen sofort das Gel entstehen.

Die nach der Umsetzung im Hydrosole verbleibenden Elektrolyte kann man zum größten Teile durch Dialyse entfernen; daß dies nicht vollkommen gelingt, ist ja bekannt, und kann teils aus der Adsorptionswirkung der Kolloide für Elektrolyte, teils auch aus dem Umstande erklärt werden, daß die Diffusionsgeschwindigkeit immer kleiner wird, je géringer die Konzentration der Lösung, also je geringer der Konzentrationsunterschied des Hydrosols und des Außenwassers des Dialysators an Elektrolyten wird. Es ist aber noch eine weitere Eigentümlichkeit der Sulfidhydrosole hervorzuheben, welche schon Linder und Picton[1]) beobachtet haben. Es gelingt nicht durch andere Gase, z. B. Wasserstoff oder Kohlensäure, allen überschüssigen Schwefelwasserstoff aus dem Hydrosole zu entfernen, ja sogar die aus dem Hydrosole oder auf direktem Wege gefällten Gele enthalten etwas Schwefelwasserstoff und nur das Wismutsulfid macht hierin eine Ausnahme. Aus diesem Grunde scheint für die Sulfidhydrosole ein Gehalt an überschüssigem Schwefelwasserstoff sogar Existenzbedingung zu sein. Es geben daher auch einige Autoren an, daß manche Sulfidhydrosole gelatinieren, wenn sie von allem Schwefelwasserstoff, z. B. durch Sieden befreit worden sind, daß sie dagegen wieder hergestellt werden, wenn dieser ihnen wieder zugeführt wird. Jedenfalls ist unter allen Umständen bei der Darstellung der Sulfidhydrosole die Konzentration des Schwefelwasserstoffs möglichst zn erhöhen und die der übrigen Elektrolyte möglichst weit unter die Grenze des Schwellenwertes herabzudrücken.

Ich sagte, daß aus den angeführten Gründen für viele Sulfidhydrosole ein Überschuß an Schwefelwasserstoff Existenzbedingung zu sein scheint. Dieser Annahme steht aber ein

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 61, 114—136 und 137—147 (1892).

gewichtiges Bedenken entgegen: Es ist wohl möglich, auch durch unzureichende Quantitäten Schwefelwasserstoff dann ein ausgezeichnet beständiges Hydrosol irgend eines Metallsulfides darzustellen, wenn dieses sofort durch Ionenreaktion entstehen kann, also bei Einhaltung einer Elektrolytkonzentration, die unterhalb des Schwellenwertes der Fällungswirkung liegt. Bei unzureichenden Schwefelwasserstoffmengen kann aber kaum von einer Peptisationswirkung dieses Gases die Rede sein, wenn man nicht die ganz unwahrscheinliche Annahme machen will, daß sich sofort, obgleich noch unumgesetztes Metallsalz in der Lösung vorhanden ist, überschüssiger Schwefelwasserstoff auf irgend eine Weise, chemisch oder durch Adsorption, mit dem gebildeten Sulfide verbindet. Für diesen Fall ist die Darstellung des Arsensulfidhydrosoles ein typisches Beispiel. Jede Blase dieses Gases bildet beim Einleiten sofort das Sulfidhydrosol, mag der Überschuß des umzusetzenden Arsentrioxyds so groß sein, wie er will. Und umgekehrt ist es bekannt, daß das Hydrosol des Arsensulfides nach und nach hydrolytische Spaltung in arsenige Säure, die in Lösung bleibt, und Schwefelwasserstoff, der entweicht, selbst im geschlossenen Gefäße erleidet, ohne daß hierdurch im geringsten Gelbildung einträte.

Anders liegen allerdings die Verhältnisse, wenn ein Sulfidgel durch Schwefelwasserstoff peptisiert werden soll, dann tritt diese Peptisation erst durch einen unverhältnismäßig großen Überschuß an diesem Gase ein, und man könnte wohl geneigt sein, einen nicht zu entfernenden Uberschuß desselben verantwortlich für die Beständigkeit des Sulfidhydrosoles zu machen. Aber auch hier wird man wohl nicht fehl gehen, wenn man die Unmöglichkeit der vollkommenen Entfernung des Schwefelwasserstoffs auf Rechnung anderer Faktoren setzt, z. B. auf die große Fähigkeit amorpher Körper, die mit zunehmender Oberfläche derselben auch noch bedeutend wächst, also offenbar am größten bei ultramikroskopischer Größe der Teilchen derselben ist, gelöste Stoffe zu adsorbieren.

Wenden wir uns nun zur Anwendung dieser allgemeinen Betrachtungen auf einige spezielle Fälle. Das Hydrosol des Quecksilbersulfids z. B. ist zuerst von Winssinger[1]) durch

[1]) A. a. O.

Fällung einer Merkurisalzlösung z. B. von $HgCl_2$ mit Schwefelwasserstoff und Peptisierung des gut ausgewaschenen Geles bei Gegenwart von Wasser durch abermalige reichliche Zuleitung des Gases und später auf demselben Wege auch von Linder und Picton[1]) dargestellt und eingehend untersucht worden.

Wiederholt man diesen Versuch, so wird man bemerken, daß bis zur Sättigung der Lösung mit Schwefelwasserstoff keine Spur des Hydrosoles gebildet wird, vielmehr die Solbildung erst von diesem Punkte an beginnt, dann sehr langsam zunimmt und erst nach sehr lange dauernder Weiterbehandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff beendet ist. Man erhält eine tiefbraune, undurchsichtige Flüssigkeit, die beim Stehen nach und nach einen Bodensatz bildet. Auf dieses Verhalten werde ich dann noch einmal zu sprechen kommen.

Man könnte nun daran denken, die vorherige Fällung des Sulfidgels zu umgehen und vom Quecksilberoxyd auszugehen, also ähnlich zu arbeiten wie Winssinger[2]), dem die Bildung der Hydrosole des Zink- und Indiumsulfids durch fortdauernde Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf deren reine im Wasser aufgeschlämmte, wasserhaltige Oxyde gelungen ist, z. B. könnte man ein aus recht verdünnter Sublimatlösung durch ebenfalls verdünntes Alkali gefälltes und sorgfältig ausgewaschenes Merkurioxyd in Wasser aufschlämmen und lange Zeit mit Schwefelwasserstoff behandeln. Man beobachtet dabei, daß die Umsetzung reichlich lange Zeit in Anspruch nimmt und zwar erstens deshalb, weil zwar das Wasser schnell mit dem Gase gesättigt ist, aber der Oxydniederschlag infolge seiner spezifischen Schwere am Boden des Gefäßes sich absetzt und daher nur eine verhältnismäßig geringe wirksame Oberfläche der Flüssigkeit darbietet. Selbstverständlich kann man durch heftiges Rühren diesem Mangel abhelfen, aber immerhin ist die Bildung des Hydrosoles nicht vollständig: es bleibt eine große Menge des Sulfides unpeptisiert zurück und zwar umsomehr, je grobflockiger das verwendete Oxyd war, ja mit getrocknetem Oxyd ist mir sogar meist die Hydrosolbildung überhaupt nicht gelungen. Da ja der Übergang des Gels in das Sol, die Pepti-

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

sierung, auf nichts anderem, als auf einer Zerteilung der im Gel enthaltenen großen Molekularkomplexe in viel kleinere ultramikroskopische oder wenigstens an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit stehende beruht, so hat diese Beobachtung auch nichts Wunderbares an sich; denn es muß diese Zerteilung an an und für sich schon kleinen Molekularkomplexen viel leichter und schneller vor sich gehen als an großen, ja es ist vorauszusehen, daß diese schließlich überhaupt nicht mehr gelingt.

Es tritt aber noch ein zweites Moment der direkten Sulfidhydrosolbildung aus Quecksilberoxyd erschwerend in den Weg. Quecksilberoxyd ist ein amorpher Niederschlag und als solcher in hohem Grade fähig, gelöste Stoffe, also auch Elektrolyte, zu adsorbieren. Es bildet sich durch Fällung mit überschüssigem Alkali aus irgend einer Merkurisalzlösung, es wird also auch Alkali adsorbieren können. Von van Bemmelen[1]) ist aber nachgewiesen worden, daß gewisse amorphe Körper und zwar gerade Oxyde mit besonderer Vorliebe Alkali adsorbieren und es ist ja auch schon früher in der analytischen Praxis bekannt gewesen, daß viele amorphe Oxyde (früher als Hydroxyde bezeichnet) z. B. $Fe_2O_3$ auch durch sorgfältigstes Auswaschen nie ganz von überschüssigem Alkali zu befreien sind, wenn sie z. B. diesem ihre Entstehung verdanken.

Die beschriebenen Methoden werden aber weit übertroffen durch eine Darstellungsform des Quecksilbersulfidhydrosoles, welche mir durch rationelle Anwendung des dritten der eingangs erwähnten allgemeinen Gewinnungsmethoden der Metallsulfidhydrosole gelungen ist. Zu dem Zwecke geht man zwar direkt von einem Mercurisalz aus, aber von einem solchen, welches sowohl selbst in gesättigter Lösung nur eine äußerst geringe Ionenkonzentration besitzt, als auch bei der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff keine oder nur eine verschwindend kleine Erhöhung der Ionenkonzentration in der Lösung hervorruft. Das einzige verhältnismäßig leicht lösliche Mercurisalz, welches diese Bedingungen erfüllt, ist das Mercuricyanid[2]),

[1]) Z. B. Ztschr. anorg. Chem. 23, 321—372 (1900); VI. Abhandlung über Absorption.

[2]) Vanino und Hartl haben schon früher (Ber. 37, 3622, 1904) wie ich nachträglich gefunden habe, Lösungen von Cadmium-, Kupfer-

welches durch Schwefelwasserstoff Mercurisulfid und Cyanwasserstoff liefert. In der Tat gelingt es leicht, sogar eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes, welches in 100 ccm ungefähr 12 g enthält, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das tiefbraun gefärbte Hydrosol überzuführen. Schon durch die geringste Schwefelwasserstoffmenge läßt sich diese Reaktion leicht im Reagenzglase einem großen Zuhörerkreise vorführen. Bedeutend schwieriger aber gestaltet sich die Reindarstellung des Hydrosoles, soweit dieselbe überhaupt möglich ist. Auch durch lange fortgesetzte Zuführung von Schwefelwasserstoff oder Kohlendioxyd läßt sich der Cyanwasserstoff nur unvollkommen vertreiben, wenn auch die Entfernung desselben in absehbarer Zeit wohl möglich sein dürfte. Zwar haben sowohl Schwefelwasserstoff als Kohlendioxyd etwas größere Dissoziationskonstanten als Cyanwasserstoff, so daß hiernach die Vertreibung des letzteren möglich ist, aber dafür ist die Löslichkeit von Cyanwasserstoff bedeutend größer, als die der beiden anderen Gase, ein Umstand, der die Austreibung wieder erschwert. Schneller und gründlich erreicht man dagegen durch Dialyse des Hydrosoles dieses Ziel, wobei es vorteilhaft ist, um den Übergang desselben in das Gel zu vermeiden, durch das Dialysatorwasser einen schwachen Strom von Schwefelwasserstoff zu leiten, wodurch selbstverständlich nicht im mindesten die Diffusion des Cyanwasserstoffs beeinträchtigt wird. Den größten Teil des Überschusses an Schwefelwasserstoff kann man dann nach Beendigung der Dialyse durch Kohlendioxyd austreiben. Daß dies nicht vollständig gelingt, wurde

---

sulfat bezw. Silbernitrat in Cyankalium, also die komplexen Cyanide dieser Metalle zur Darstellung von Sulfidhydrosolen verwendet. Allerdings enthalten diese Salze nur eine äußerst geringe Konzentration der Schwermetallionen, aber die Konzentration der überhaupt in Lösung vorhandenen Ionen ist beträchtlich und bleibt es auch nach der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff. Die Reaktion führt deshalb auch nur in äußerst geringer Konzentration der Salze, z. B. 0,2 g $CdSO$ mit der entsprechenden Menge Cyankalium auf 1000 ccm, zur Hydrosolbildung. Der Vorteil der minimalen Ionenkonzentration vor und nach der Reaktion, welcher es erst ermöglicht, ein Hydrosol mit einem sehr hohen Gehalt an Sulfid zu gewinnen, ist von Vanino und seinem Mitarbeiter also nicht erreicht und wohl auch nicht angestrebt worden. (Anmerkung bei der Korrektur).

schon eingangs erwähnt. Doch wird offenbar hierdurch die Beständigkeit des Hydrosoles stark beeinträchtigt: nach zwei Tagen war dasselbe vollkommen ins Gel umgewandelt. Leichter noch ist die Entfernung des Cyanwasserstoffs aus dem Hydrosole durch Abdestillation desselben unter stark vermindertem Drucke am besten in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre zu bewerkstelligen, wobei das Hydrosol in seiner Beständigkeit anscheinend nicht beeinträchtigt wird.

Hieran anschließend sollen später noch Versuche angestellt werden, ob sich etwa auf dieselbe Weise eine vollständige Befreiung des Hydrosoles vom Schwefelwasserstoff ohne Gefährdung seiner Beständigkeit erreichen läßt.

Auf diese Weise erhält man eine tiefbraune Flüssigkeit, die schon in starker Verdünnung selbst im Reagenzglase vollkommen undurchsichtig ist, unverdünnt aus kaltgesättigter Quecksilbercyanidlösung dargestellt, wie Öl am Glase haftet und das spezifische Gewicht 1,0638 bei $17^0/17^0$ besitzt. Dieses sinkt aber rasch, nach eintägigem Stehen z. B. auf 1,0370 dadurch herab, daß auch hier die Tendenz zur Bildung eines Bodensatzes also zur Absetzung der gröberen Teilchen vorhanden ist.

Es ist vielleicht nicht zwecklos, die Zahlen, die zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Quecksilbersulfidhydrosoles gedient haben, etwas ausführlicher hier mitzuteilen, da man sie, allerdings unter Vorbehalt, dazu benutzen kann, das spezifische Gewicht des im Hydrosole enthaltenen Sulfides zu berechnen:

1. Bestimmung.

| | |
|---|---|
| Gewicht des Pyknometers + Wasser | 46,7754 g |
| „ „ „ luftgefüllt | 23,1195 g |
| Gewicht des Wassers | 23,6559 g. |

2. Bestimmung.

| | |
|---|---|
| Gewicht des Pyknometers + HgS = Hydrosol | 48,2843 g |
| „ „ „ luftgefüllt | 23,1195 g |
| Gewicht des HgS = Hydrosoles | 25,1648 g. |

$$\frac{25,1648}{23,6559} = 1,0638 \text{ spez. Gew. des Hydrosoles.}$$

Eine Gehaltsbestimmung des im Pyknometer enthalten gewesenen Hydrosoles ergab 1,7200 g HgS. Die Differenz zwischen dem Gewichte des Hydrosoles und dem Gewichte des gleichen Volumens Wasser beträgt:

| | | |
|---|---|---|
| 25,1648 g | Es sind demnach: | 1,7200 g |
| 23,6559 g | | 1,5089 g |
| 1,5089 g | | 0,2111 g |

Wasser im gleichen Volumen des Hydrosoles durch HgS ersetzt gewesen. Hiernach würde sich das spezifische Gewicht des HgS im Hydrosole zu $\frac{1,7002}{0,2111} = 8,148$ berechnen, d. h. einem Werte, der dem höchsten für rotes, kristallinisches, sublimiertes Quecksilbersulfid ermittelten Werte ($15,8^0/4^0$, 8,1587) nahe liegt. Ich gebe diese Zahl deshalb unter Vorbehalt, weil erstens das Hydrosol noch etwas $H_2S$ enthielt und mit $CO_2$ gesättigt zur Untersuchung verwendet wurde. Indessen können diese Verunreinigungen nur unbedeutenden Einfluß auf das spezifische Gewicht des Hydrosoles ausüben. Dagegen ist zu berücksichtigen, daß nach van Bemmelen[1]) Hydrogele und in noch viel höherem Grade die in Hydrosolen enthaltenen Stoffe imstande sind, bedeutende Mengen Wasser zu absorbieren. In welchem Zustande das absorbierte Wasser sich befindet, ist nicht sicher bekannt, es ist aber nicht nur möglich, sondern sehr wahrscheinlich, daß es sich in einem stark komprimierten Zustande befindet, also ein höheres spezifisches Gewicht als 1 besitzt. Macht man diese Annahme, so ergibt sich sofort, daß für das im Hydrosole enthaltene Kolloid ein niedrigeres als nach dem angeführten Beispiele errechnetes spezifisches Gewicht angenommen werden muß. Es läßt sich aber nicht ohne weiteres genau berechnen, da einmal die Menge des absorbierten Wassers und dann dessen spezifisches Gewicht unbekannt sind. Indessen ist es wohl möglich, nach dem Vorgange van Bemmelens[1]) auch diese Größen zu ermitteln. Ich möchte mir deshalb vorbehalten, auf diesen Punkt noch einmal zurückkommen zu dürfen, da es gewiß nicht bedeutungslos ist, mit Hilfe des spezifischen Gewichtes des im Hydrosole enthaltenen Kolloides, vorausgesetzt, daß dasselbe einwandfrei zu ermitteln ist, einen Schluß auf den Zustand desselben ziehen zu können, besonders weil neuerdings durch ultramikroskopische Untersuchungen in einigen kolloidalen Lösungen von Metallen der kristallinische Zustand des Kolloides nachgewiesen ist.[2])

---

[1]) Z. B. Z. anorg. Ch. 13, 233—356 (1896); 18, 14—36 (1898); u. 18, 98—146.

[2]) Siedentopf, Verh. d deutsch. physik. Ges. 7, 268—286 (1905). Vergl. auch Zsigmondy, Zur Erkenntnis d. Kolloide, S. 128—135.

Vergleicht man nun die nach Winssingers und meiner Methode erhaltenen Quecksilbersulfidhydrosole miteinander, so erkennt man, daß die Neigung zum Sedimentieren der Teilchen im ersteren viel größer ist als im zweiten. Das rührt offenbar daher, daß hier die Teilchen kleiner sind wie dort. Ein Beweis für diese Behauptung müßte durch eingehende ultramikroskopische Untersuchungen erbracht werden, welche noch ausstehen, aber nachgeholt werden sollen, soweit die an der hiesigen technischen Hochschule vorhandene Apparatur dazu ausreicht.[1])

Die bisher bei Bogenlichtbeleuchtung ausgeführten ultramikroskopischen Beobachtungen mehr qualitativer Art, die an den aus Lösungen verschiedener Konzentration des Quecksilbercyanides erhaltenen Sulfidhydrosolen vorgenommen worden sind, haben nun folgende Ergebnisse gehabt: die Farbe der Beugungsscheibchen ist durchweg bläulichweiß, es ist somit das Hydrosol des Quecksilbersulfids an die Seite des Bredigschen Platinhydrosoles zu stellen, welches von Zsigmondy ultramikroskopisch untersucht worden ist[2]), und welches grauweiße Beugungsbilder mit Nuanzierung nach Gelb und Blau erkennen läßt. Es unterscheidet sich also von dem letzteren nur durch eine noch gleichmäßigere Färbung der Teilchen. Es ist nun von vornherein zu erwarten, daß die aus konzentrierter Lösung gewonnenen Hydrosole viel größere Teilchen enthalten müssen, als die aus stark verdünnter Lösung dargestellten, ja es muß sogar möglich sein, fast optisch leere Hydrosole zu erhalten, wenn man unter eine gewisse Konzentrationsgrenze der Ausgangslösung herabgeht.[3]) Es hat sich denn auch gezeigt, daß die aus konzentrierter Lösung dargestellten Hydrosole große, hellleuchtende Lichtpunkte von der angegebenen Farbe erkennen lassen, daß dagegen die aus verdünnter Cyanidlösung gewonnenen unverdünnt einen nicht übermäßig hellleuchtenden

---

[1]) Für die Erlaubnis zur Benutzung des von der Firma Leiz an einem Zeissschen Mikroskop angebrachten ultramikroskopischen Einrichtung, welche sich im hiesigen physikalischen Institut befindet, bin ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. Hallwachs zu größtem Danke verpflichtet.

[2]) Zur Erkenntnis der Kolloïde (Jena 1905), S. 146 u. 147.

[3]) Vergl. W. Biltz, Nachr. der K. Ges. d. Wissensch., Göttingen 1906, Heft 2, S. 1—16.

Lichtkegel im Ultramikroskope erzeugen, der sich erst bei nachträglicher Verdünnung in eine Unzahl schwach leuchtender, ebenso gefärbter kleiner Lichtpunkte auflöst. Auch diese Untersuchungen gedenke ich zu wiederholen und zu erweitern.

Daß Elektrolyte sofort das Gel aus diesen Hydrosolen fällen, ist beinahe überflüssig zu erwähnen. Das nach meiner Methode gewonnene Sol ist nach der Reinigung auch beim Erhitzen zum Sieden vollkommen beständig, dagegen wird beim Versuche, aus der ungereinigten Flüssigkeit durch Kochen die Blausäure bei atmosphären Druck auszutreiben, das Gel ausgefällt. Daß es in kohlensäuregesättigtem Zustand spontan gelatiniert, wurde schon erwähnt und könnte durch die immerhin beträchtliche Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration durch die Kohlensäure erklärt werden.

Eine ganz analoge Darstellung des Kupfersulfidhydrosoles zu finden, ist mir gleichfalls gelungen. Die bisher übliche Methode zur Darstellung desselben ist eine ganz ähnliche wie die, welche Winssinger und Linder und Picton zur Bereitung des Quecksilbersulfidhydrosoles anwendeten, und ist von Spring und de Boeck[1]) ausgearbeitet worden. Aus ammoniakalischer Kupfersulfatlösung durch $H_2S$ gefälltes Kupfersulfidgel wird durch Dekantation mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in ein tiefbraunes grünstichiges Hydrosol übergeführt. Man sieht, daß offenbar hier die Peptisation des Gels viel leichter vor sich geht, als beim Gele des Quecksilbersulfids.

Ein in höchst geringem Maße dissoziiertes Kupfersalz liegt nun im Glykokollkupfer vor, welches zwar nicht sehr leicht aber doch reichlich in Wasser löslich ist.[2]) Diese kaltgesättigte Lösung wird durch Schwefelwasserstoff sofort in eine tiefbraune Flüssigkeit verwandelt, aus der Elektrolyte, z. B. HCl, das Gel des Kupfersulfides abscheiden. Ja, es ist sogar möglich, eine siedend gesättigte Lösung durch Schwefelwasserstoffzuführung ohne weiteres in das Hydrosol zu verwandeln,

---

[1]) Bull. soc. chim. 48, 165—170 (1887).

[2]) Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß es Ley (Ber. 38, 2199—2203, 1905) gelungen ist, durch Hydrolyse von Kupfersuccinimid, dessen elektrolytische Dissoziation gleichfalls sehr gering ist, und bei dessen hydrolytischer Spaltung die sehr schwache Säure Succinimid entsteht, das Hydrosol des Kupferoxyds darzustellen.

ohne daß die geringste Gelbildung eintritt. Man erhält natürlich auf diesem Wege eine bedeutend gehaltreichere Flüssigkeit, die aber im Gegensatze zu dem aus kalt gesättigter Lösung dargestellten Sulfidhydrosole, welches eine rein braune Farbe zeigt, tief olivengrün gefärbt ist. Aber auch verdünnte Lösungen von Glykokollkupfer ergeben in der Hitze mit Schwefelwasserstoff behandelt ein olivgrünes Kupfersulfidhydrosol, und die in der Kälte gewonnenen braunen Hydrosole wandeln ihre Farbe durch nachträgliche Erhitzung in grün um. Übrigens kann man diese Verschiedenheit der Farbe des Kupfersulfids auch bei direkter Fällung des Gels wahrnehmen: ein aus kalter Kuprisalzlösung gefälltes Kupfersulfidgel ist rein braun gefärbt, während ein in heißer Lösung erzeugtes einen deutlichen grünen Farbenton aufweist. Bei dieser Gelegenheit möchte ich nicht unterlassen, auf offenbare Analogien hinzuweisen. Im allgemeinen erhält man durch geeignete Reduktion von Silbersalzen ein tiefbraun gefärbtes Silberhydrosol, welches genau dieselbe Farbe wie das braune Kupfersulfidhydrosol besitzt, doch gelingt es, dieses durch vorsichtige Behandlung mit schwachen Elektrolyten, z. B. verdünnter Essigsäure, und durch Elektroosmose in ein tiefgrünes Hydrosol[1]) zu verwandeln, dessen Farbe ebenfalls mit der des grünen Kupfersulfidsoles übereinstimmt. Es sind weiter rote und blaue Goldhydrosole bekannt. Das Hydrosol des Kupfers ist in einer roten und einer blauen Farbenmodifikation dargestellt worden[2]), das Tellurhydrosol existiert in zwei Farben[3]) und so fort. Immer scheint aber die eine Form die beständigere, die andere die unbeständigere (und zwar in der Reihenfolge der Aufzählung) zu sein. Im allgemeinen ist nun zwar von Zsigmondy und Siedentopf[4]) nachgewiesen worden, daß kein erkennbarer Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Farbe der Hydrosole besteht; denn es gibt blaue Goldhydrosole, in denen die mittlere Teilchengröße geringer ist, als in manchen roten Gold-

[1]) Wöhler, Ann. Chem. 30, 1 (1839); Muthmann, Ber. 20, 983 (1887); Lottermoser z. B. dies. Journ. [2] 56, 241 (1897).

[2]) Paal u. Leuze, Ber. 39, 1550—1557 (1906).

[3]) Gutbier, Z. anorg. Chem. 32, 51—54 (1902).

[4]) Z. Elektrochem. 1902, Nr. 36; Drudes Ann. 10, 35; Verh. d. deutsch. physik. Ges. 5, 212.

hydrosolen, es ist also die Ursache dieser Farbenänderungen, die meist irreversibel sind, noch unbekannt, aber es ist doch in einem Falle durch Zusatz von Schutzkolloiden Zsigmondy und Kirchner[1]) gelungen, diese Farbenänderungen reversibel zu machen und ihre Ursache als optisches Resonanzphänomen zu erklären. Bei spektroskopischer Betrachtung der Kupfersulfidhydrosole, so weit sie aus Glykokollkupfer dargestellt wurden, erkennt man, daß durch die braunen Sole die Absorption vom violetten Teile des Spektrums beginnt und mit zunehmender Dicke der Schicht oder Konzentration des Hydrosoles durch das Blau bis in den Anfang des Grün fortschreitet, während das Rot ganz intakt bleibt, daß dagegen die grünen Hydrosole sowohl diese Absorption, als auch eine mit steigender Schichtdicke zunehmende Absorption vom roten Teile des Spektrums her aufweisen. Die ultramikroskopische Untersuchung endlich hat ergeben, daß die braunen Hydrosole fast nur amikroskopische Teilchen enthalten: in der unverdünnten Flüssigkeit ist nur ein ganz schwach erhellter Lichtkegel mit wenigen sehr hellen gelblich-weißen offenbar von Staubteilchen herrührenden Lichtpunkten zu erkennen, welcher auch durch weitgehende Verdünnung nicht aufzulösen ist. Das aus heißer Lösung gleicher Konzentration erzeugte grüne Kupfersulfidhydrosol zeigt unverdünnt eine unendliche Zahl sehr heller Lichtpunkte, deren Farbe erst bei sehr weitgehender nachträglicher Verdünnung erkennbar wird, man sieht bläulich-, gelblich- und grünlichweiße Beugungsbilder. Bei starker Verdünnung des aus konzentrierterer Lösung dargestellten Hydrosoles zeigen sich im Ultramikroskope vorherrschend bläulichweiße Lichtpunkte, denen nur sehr wenig gelblichweiße beigemischt sind. Hiernach wäre das Hydrosol des Kupfersulfids an die Seite des Silberhydrosols zu stellen, wenn auch das letztere ein noch viel brillanteres Bild, dessen Beugungsscheibchen viel ausgesprochenere Färbungen besitzen, zeigt.[2])

Mit Hilfe der für die Darstellung der Hydrosole von HgS und CuS verwendeten Salze lassen sich nun auch auf demselben Wege Organosole dieser Sulfide gewinnen. So macht die Herstellung von Alkoholen aus alkoholischem Quecksilber-

[1]) Drudes Ann. 15, 573—595 (1904).

[2]) Vergl. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 147 u. 148.

cyanid- resp. Glykokoll-Kupferlösungen nicht die geringsten Schwierigkeiten. Noch besser zur Darstellung von Organosolen des CuS ist aber der Kupferacetessigester geeignet, da dieser sich in beträchtlicherem Maße auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Äther und Benzol löst, als Glykokollkupfer. So ist es mir gelungen, das Ätherosol des Kupfersulfids zu erhalten, während die Darstellung eines Benzolsols noch nicht gelungen ist. Ich habe gerade auf die Gewinnung solcher Organosole in nicht ionisierend wirkenden Lösungsmitteln deshalb mein Augenmerk gerichtet, weil vorauszusehen ist, daß Stoffe, die z. B. in wäßriger oder alkoholischer Lösung als Elektrolyte eine stark fällende Wirkung auf Hydro- resp. Alkosole ausüben, in diesen indifferenten organischen Lösungsmitteln keine fällende Wirkung bei Ausschluß von Feuchtigkeit zeigen dürfen, vorausgesetzt, daß diese fällende Wirkung auf Ionenwirkung beruht, eine Voraussetzung, die ja durch viele experimentelle und theoretische Arbeiten so gut wie bewiesen ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## Arbeiten aus dem chemischen Institut der tierärztlichen Hochschule zu Dresden.

Mitgeteilt von H. Kunz-Krause.

### 3. Über einige Cyklogallipharate und über das Verhalten der Cyklogallipharsäure zu Ferrichlorid;

von

**Hermann Kunz-Krause** und **Rudolf Richter**.

Von Metallverbindungen der Cyklogallipharsäure sind in der vorhergehenden Mitteilung[1]) von dem einen von uns und Paul Schelle das Calcium-, Silber- und Ferricyklogallipharat[2]) beschrieben worden. Aus der Untersuchung zunächst der beiden erstgenannten Salze, in Verbindung mit den durch Titration der Cyklogallipharsäure erhaltenen Werten[3])

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 387 (1904).
[2]) Das. S. 388, 391, 392. [3]) Das. S. 392.

ergab sich, daß in der Cyklogallipharsäure, $C_{21}H_{36}O_3$, eine einbasische Monocarbonsäure:

$$C_{20}H_{34}\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$$

vorliegt, und daß somit deren Salze nach der allgemeinen Formel:

$$C_{20}H_{34}\left\langle\begin{matrix}OH\\COO\overset{I}{M}\end{matrix}\right.$$

zusammengesetzt sind. Die seitdem von uns, zugleich zum Zweck der Vervollständigung der allgemeinen Kenntnis der Salzverbindungen der Cyklogallipharsäure, ausgeführte Untersuchung einer Anzahl weiterer, im folgenden beschriebener Cyklogallipharate hat zur Bestätigung dieser ersten Ergebnisse geführt.

Damit glauben wir zugleich die Untersuchung der Cyklogallipharsäure nach dieser Richtung als abgeschlossen betrachten zu dürfen.

Wie bereits in der ersten Mitteilung hervorgehoben wurde, gelingt eine vollständige Befreiung der Cyklogallipharsäure von den letzten Spuren anhängender harziger Verunreinigungen, und damit die Gewinnung einer völlig weißen und weiß bleibenden Säure nur durch — wenn nötig wiederholtes — Umkristallisieren aus Petroläther. Mit Rücksicht auf die Bedeutung, die die Reinheit der verwendeten Säure für die Beweiskraft gerade der weiterhin mitgeteilten analytischen Werte hat, sei dieses in der ersten Mitteilung[1]) nur angedeutete Reinigungsverfahren hier zunächst kurz wiedergegeben, wie es für die Vorbereitung der zur Darstellung der nachstehend beschriebenen Salze verwendeten Säure in Anwendung gekommen ist.

Je 500 g der durch Umkristallisieren aus Eisessig vorgereinigten Rohsäure werden in einem geräumigen Kolben mit 2 Liter nicht über 75° siedendem Petroläther im Wasserbade am Rückflußkühler bis zum beginnenden Sieden des Lösungsmittels erwärmt. Hierauf wird im Heißwassertrichter von der noch ungelösten Säure abfiltriert und das Filtrat unter stetem Umschwenken durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt. Die in Lösung gegangene Säure scheidet sich dabei bis auf

[1]) A. a. O. S. 387.

geringe Reste in Form eines völlig weißen Kristallbreies aus, der durch Absaugen und mehrmaliges Decken mit kaltem Petroläther völlig von der Mutterlauge, in der die harzigen Verunreinigungen gelöst bleiben, befreit wird. Zur Entfernung des den Kristallen noch anhängenden Petroläthers wird schließlich der lockere Kristallkuchen zwischen Fließpapier an der Luft getrocknet.

Die nach diesem Verfahren gereinigte Säure bildet blendendweiße und an der Luft auch weiß bleibende, atlasglänzende, zu kleinen Schuppen vereinigte, fettig anzufühlende Prismen, deren Schmelzpunkt genau bei 89° liegt.

Von den Salzen der Cyklogallipharsäure sind nur das Kalium-, Natrium- und Ammonium-Cyklogallipharat in Wasser leicht löslich. Das Merkuri-Cyklogallipharat ist nach dem Trocknen ebenfalls, selbst in heißem Wasser, unlöslich, obwohl es sich zunächst nur schwierig ausscheidet.

Alle übrigen Salze bilden — soweit sie bis jetzt untersucht sind — in Wasser unlösliche Verbindungen.

Die Darstellung der in Wasser unlöslichen Cyklogallipharate geschieht am bequemsten nach dem bereits in der ersten Mitteilung für die Gewinnung des Calcium-, Silber- und Ferrisalzes angegebenen Verfahren durch Umsetzung der neutralen Lösung eines Alkalicyklogallipharates mit der, wenn möglich äquimolekularen Menge des betreffenden Metallsalzes in wäßriger Lösung.

Wie die vorgenannten, so wurden auch die weiterhin beschriebenen Cyklogallipharate ausnahmslos mit Hilfe des Kaliumsalzes dargestellt.

## I. Die Alkalicyklogallipharate.

Über die Gewinnung der neutralen Alkalicyklogallipharate durch Digerieren der betreffenden wäßrigen Alkalilösung ($KOH$, $NaOH$, $NH_3$) mit einem Überschuß der Säure wurde bereits in der ersten Abhandlung[1]) das Nähere mitgeteilt. Wie daselbst ebenfalls bereits erwähnt wurde, schäumen alle diese Lösungen beim Schütteln stark und erstarren bei genügender Konzentration zu seifenleimähnlichen Gallerten. Diese auffällige Übereinstimmung mit Eigenschaften der wirklichen

[1]) A. a. O. S. 338.

Fettsäuren, die zu den charakteristischsten dieser Körper zählen, zeigt sich auch noch im Verhalten der Cyklogalliphar-säure zu den Alkalicarbonaten. Wie bei den eigentlichen Fettsäuren, so ist auch bei der Cyklogallipharsäure, wenn sie in die wäßrige Lösung des Alkalicarbonates eingetragen wird, die Reaktionsgeschwindigkeit selbst beim Erhitzen fast bis auf Null reduziert. Es tritt so gut wie keine Kohlensäure-entwicklung ein. Mit anderen Worten: Diese Säuren vermögen, wenn sie in die Lösung eines Alkalicarbonates eingetragen werden, diese selbst beim Erhitzen kaum merklich zu zersetzen. Wird dagegen eine vorher geschmolzene Fettsäure — und ebenso die Cyklogallipharsäure — mit wenig einer $33^1/_3$ prozent. Kaliumcarbonat- oder auch mit einer nur 20 prozent. Natriumcarbonatlösung übergossen, so tritt schon bei gelindem Erwärmen lebhafte Kohlensäureentwicklung ein und die Säure geht in Lösung.[1]) In diesem Verhalten ist zugleich ein weiterer direkter Beweis für die Gegenwart einer Carboxylgruppe im Molekül der Cyklogallipharsäure gegeben.

### 1. Kaliumcyklogallipharat.

Durch vorsichtiges Verdünnen der in der vorerwähnten Weise gewonnenen konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes ist es uns gelungen, diese zum Kristallisieren zu bringen. Eine zu weitgehende Verdünnung der Lösung muß jedoch sorgfältig vermieden werden, denn während konzentriertere Lösungen der Alkalicyklogallipharate selbst durch Einleiten von Kohlensäure keine Zersetzung erleiden, tritt bei stärkerem Verdünnen — also ebenfalls wieder in Übereinstimmung mit dem Verhalten der fettsauren Alkalien — von selbst hydrolytische Dissoziation unter Abscheidung freier Cyklogallipharsäure ein.

Das Kaliumcyklogallipharat, $C_{21}H_{35}O_3K$, bildet farblose, aus haarfeinen, verfilzten Nadeln bestehende, kugelige Kristallagglomerate. Durch Absaugen von der Mutterlauge

---

[1]) Das gleiche Verhalten zeigt bekanntlich das Arsentrioxyd. Zur Gewinnung von kristallisiertem Natriummetaarsenit genügt es z. B. schon, das Arsentrioxyd mit kristallisiertem Natriumcarbonat bis zum Schmelzen dieses letzteren im Kristallwasser zu erwärmen, um das Oxyd in Lösung zu bringen. Aus dieser Lösung scheidet sich dann beim Erkalten das Natriumsalz in prächtigen, porzellanartigen, kugeligen Kristallaggregaten ab. H. Kunz-Krause.

getrennt und im Vakuumexsikkator getrocknet, schmilzt es glatt bei 73,5°.

Der Kaliumgehalt wurde durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als Kaliumsulfat bestimmt.[1])

1. 0,5921 g hinterließen 0,1850 g $K_2SO_4$ = 10,24 % K.
2. 0,6428 g hinterließen 0,1480 g $K_2SO_4$ = 10,34 % K.

| | Berechnet für $C_{21}H_{35}O_3K$: | Gefunden: 1. | 2. | Mittel: |
|---|---|---|---|---|
| K | 10,45 | 10,24 | 10,34 | 10,29 %. |

## II. Die Cyklogallipharate der Alkali-Erd- und Schwermetalle.

Das

### 2. Calciumcyklogallipharat,

$(C_{21}H_{35}O_3)_2Ca$, wurde bereits in der ersten Mitteilung[2]) beschrieben.

### 3. Baryumcyklogallipharat.

Dieses Salz wurde zunächst in der oben mitgeteilten Weise durch Ausfällen einer unter Erwärmen bewirkten und wieder erkalteten Lösung von 2,3652 g (= 1 Mol.) Cyklogallipharsäure in 7,03 ccm N.-Kalilauge (= 0,39494 g = 1 Mol. KOH) und der nötigen Menge Wasser mit der äquimolekularen Menge (0,8592 g = $^1/_2$ Mol.) kristallisiertem Baryumchlorid ($BaCl_2 + 2H_2O$) in wäßriger Lösung dargestellt.

Da jedoch der für dieses Produkt ermittelte Baryumgehalt hinter dem für das normale Baryumcyklogallipharat sich berechnenden (17,00 % Ba) um etwa 1 % zurückblieb, so wurde bei einer zweiten Darstellung — allerdings ebenfalls vergeblich — versucht, durch Ausfällen der Lösung des Kaliumsalzes mit einem Überschuß Chlorbaryum zu einem Baryumsalz mit normalem Gehalte zu gelangen.

Das Baryumcyklogallipharat bildet ein weißes, amorphes Pulver, das nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator bei 89°—90° sintert und bei 121° schmilzt. Der Baryumgehalt wurde durch Abrauchen des im siedenden Wassertrockenschranke bis zum konstanten Gewichte getrockneten Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

---

[1]) Den nachfolgenden Berechnungen sind die internationalen Atomgewichte des Jahres 1902 zugrunde gelegt.

[2]) A. a. O. S. 392.

Das durch Ausfällen mit der äquimolekularen Menge Chlorbaryum gewonnene Salz lieferte folgende Werte:

1. 0,3288 g gaben 0,0899 g $BaSO_4$ = 16,09 % Ba.
2. 0,3818 g gaben 0,1058 g $BaSO_4$ = 16,23 % Ba.

Für das durch Ausfällen mit Chlorbaryum im Überschuß dargestellte Salz wurden folgende Werte erhalten:

3. 0,9661 g gaben 0,2636 g $BaSO_4$ = 16,06 % Ba.
4. 0,9921 g gaben 0,2683 g $BaSO_4$ = 15,92 % Ba.

Gefunden:

| | 1. | 2. | Mittel: | 3. | 4. | Mittel: | Gesamtmittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ba | 16,09 | 16,23 | 16,16 | 16,06 | 15,92 | 15,99 | 16,07 |

Berechnet für

| $(C_{21}H_{25}O_3)_2Ba$: | $(C_{21}H_{25}O_3)_2Ba + 2H_2O$: |
|---|---|
| 17,003 | 16,28 %. |

Diese Ergebnisse fanden durch die folgenden Bestimmungen eine weitere Bestätigung.

5. 0,7732 g des nach der an erster Stelle mitgeteilten Methode dargestellten Salzes verloren:

a) nach zweistündigem Trocknen bei 100°: 0,0488 g = 6,31 % an Gewicht;

b) nach dem Erhitzen auf den Schmelzpunkt (121°): 0,0872 g = 11,28 % an Gewicht und lieferten 0,1878 g $BaSO_4$ = 0,1105 g Ba.

6. 0,8921 g des nach Methode II gewonnenen Salzes verloren:

a) nach zweistündigem Trocknen bei 100°: 0,0580 g = 6,50 % an Gewicht;

b) nach dem Erhitzen auf den Schmelzpunkt (121°): 0,1007 g = 11,29 % an Gewicht und lieferten 0,2166 g $BaSO_4$ = 0,1275 g Ba.

Die erhaltenen Ba-Werte entsprachen sonach:

Berechnet auf:

| bei dem Ba-Salz | | a) das exsikkatortrockene Salz: | b) das bei 100° getrocknete Salz: | c) das bei 121° getrocknete Salz: |
|---|---|---|---|---|
| I. | Ba | 14,29 | 15,26 | 16,11 % |
| II. | Ba | 14,29 | 15,28 | 16,11 „ . |

Da die gleichen Werte endlich auch mit einem dritten, mit Rücksicht auf das Massenwirkungsgesetz durch Fällen des Kaliumsalzes mit einem großen Überschuß Chlorbaryum hergestellten Salze erhalten wurden, so dürfte damit erwiesen sein, daß das Baryumcyklogallipharat tatsächlich 2 Moleküle selbst bei der Schmelztemperatur des Salzes (121°) noch nicht ent-

weichendes und damit nach Art des Konstitutionswassers der Vitriole gebundenes Wasser einschließt.

Das

4. Silbercyklogallipharat,

$C_{21}H_{35}O_3Ag$, wurde bereits in der ersten Mitteilung[1]) beschrieben.

5. Cadmiumcyklogallipharat,

durch Fällen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Cadmiumsulfat im Überschuß erhalten, bildet nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator ein weißes amorphes Pulver, das bei 133° zu sintern beginnt und bei 135,5° schmilzt.

Zur Cadmiumbestimmung wurde das bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknete Salz unter Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Cyklogallipharsäure durch Filtration entfernt und das Filtrat nebst Waschwässern mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das ausgeschiedene Cadmiumsulfid wurde im Gooch'schen Tiegel gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff zur Wägung gebracht.

1. 0,4668 g gaben derart 0,0862 g CdS = 14,37 % Cd.
2. 0,5165 g gaben derart 0,0944 g CdS = 14,22 % Cd.

| | Berechnet für $(C_{21}H_{35}O_3)_2Cd$: | Gefunden: 1. | 2. | Mittel: |
|---|---|---|---|---|
| Cd | 14,35 | 14,37 | 14,22 | 14,29 %. |

6. Kupfercyklogallipharat.

Wird die neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat in verdünnter wäßriger Lösung versetzt, so entsteht zunächst nur eine grünlichblaue, milchige Trübung und erst nach Zugabe eines Überschusses Kupfersulfat fällt das Kupfercyklogallipharat in Form eines flockigen, amorphen, hellgrünen Niederschlags aus. Das im Vakuum-Exsikkator getrocknete Salz fängt bei 79° an sich dunkler grün zu färben und schmilzt glatt bei 81°. Obwohl scheinbar amorph, schließt dasselbe doch noch 1 Molekül Wasser ein, das erst beim Erhitzen im Wassertrockenschrank entweicht.

---

[1]) A. a. O. S. 391.

1. 0,5199 g des exsikkatortrockenen Salzes verloren hierbei 0,0127 g = 2,44 % $H_2O$.
2. 0,3442 g des exsikkatortrockenen Salzes verloren hierbei 0,0082 g = 2,38 % $H_2O$.

| | Berechnet für $(C_{21}H_{35}O_3)_2Cu + H_2O$: | Gefunden: 1. | 2. | Mittel: |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 2,39 | 2,44 | 2,38 | 2,41 %. |

Zur Kupferbestimmung wurde das bei 100° bis zu konstantem Gewichte getrocknete Salz zunächst verascht und das hinterbliebene Kupferoxyd wiederholt mit Salpetersäure abgeraucht.

1. 0,5072 g gaben 0,0534 g CuO = 8,39 % Cu.
2. 0,3360 g gaben 0,0350 g CuO = 8,32 % Cu.

| | Berechnet für $(C_{21}H_{35}O_3)_2Cu$: | Gefunden: 1. | 2. | Mittel: |
|---|---|---|---|---|
| Cu | 8,66 | 8,39 | 8,32 | 8,36 %. |

Der um 0,3 % zu niedrig gefundene Kupfergehalt erklärt sich dadurch, daß das Kupfercyklogallipharat beim Erhitzen — wie das Kupferbenzoat — etwas flüchtig ist. Die beim Verglühen des Salzes entweichenden gasförmigen Zersetzungsprodukte brennen mit intensiv grüner Flamme.

### 7. Quecksilbercyklogallipharate.

Wird die neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit einem Überschuß Mercurichlorid in wäßriger Lösung versetzt, so entsteht zunächst nur eine milchige Trübung und erst nach einiger Zeit scheiden sich geringe Mengen eines weißen, gelbstichigen Niederschlags ab.

Nach dem Trocknen bildet das Mercuricyklogallipharat ein ebenso gefärbtes Pulver, dessen Gelbfärbung aber beim Liegen mehr und mehr zunimmt.

Auf eine Bestimmung des Quecksilbergehaltes wurde mit Rücksicht auf dieses Verhalten verzichtet.

Wird dagegen die wäßrige, neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit einer ebenfalls wäßrigen Lösung von Mercuronitrat im Überschuß versetzt, so entsteht sofort ein dicker, weißer, amorpher Niederschlag. Das Salz bildet nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator ein weißes, amorphes Pulver mit dem Schmelzpunkt 139,5°.

Zur Quecksilberbestimmung wurde das im Wassertrocken-

weichendes und damit nach Art des Konstitutionswassers der Vitriole gebundenes Wasser einschließt.

Das

### 4. Silbercyklogallipharat,

$C_{21}H_{35}O_3Ag$, wurde bereits in der ersten Mitteilung[1]) beschrieben.

### 5. Cadmiumcyklogallipharat,

durch Fällen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Cadmiumsulfat im Überschuß erhalten, bildet nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator ein weißes amorphes Pulver, das bei 133° zu sintern beginnt und bei 135,5° schmilzt.

Zur Cadmiumbestimmung wurde das bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknete Salz unter Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Cyklogallipharsäure durch Filtration entfernt und das Filtrat nebst Waschwässern mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das ausgeschiedene Cadmiumsulfid wurde im Gooch'schen Tiegel gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff zur Wägung gebracht.

1. 0,4668 g gaben derart 0,0862 g CdS = 14,37 % Cd.
2. 0,5165 g gaben derart 0,0944 g CdS = 14,22 % Cd.

| | Berechnet für $(C_{21}H_{35}O_3)_2Cd$: | Gefunden: 1. | 2. | Mittel: |
|---|---|---|---|---|
| Cd | 14,35 | 14,37 | 14,22 | 14,29 %. |

### 6. Kupfercyklogallipharat.

Wird die neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat in verdünnter wäßriger Lösung versetzt, so entsteht zunächst nur eine grünlichblaue, milchige Trübung und erst nach Zugabe eines Überschusses Kupfersulfat fällt das Kupfercyklogallipharat in Form eines flockigen, amorphen, hellgrünen Niederschlags aus. Das im Vakuum-Exsikkator getrocknete Salz fängt bei 79° an sich dunkler grün zu färben und schmilzt glatt bei 81°. Obwohl scheinbar amorph, schließt dasselbe doch noch 1 Molekül Wasser ein, das erst beim Erhitzen im Wassertrockenschrank entweicht.

---

[1]) A. a. O. S. 391.

1. 0,5199 g des exsikkatortrockenen Salzes verloren hierbei 0,0127 g = 2,44 % $H_2O$.
2. 0,3442 g des exsikkatortrockenen Salzes verloren hierbei 0,0082 g = 2,38 % $H_2O$.

| | Berechnet für $(C_{21}H_{35}O_3)_2Cu + H_2O$: | Gefunden: 1. | 2. | Mittel: |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 2,39 | 2,44 | 2,38 | 2,41 %. |

Zur Kupferbestimmung wurde das bei 100° bis zu konstantem Gewichte getrocknete Salz zunächst verascht und das hinterbliebene Kupferoxyd wiederholt mit Salpetersäure abgeraucht.

1. 0,5072 g gaben 0,0534 g CuO = 8,39 % Cu.
2. 0,3360 g gaben 0,0350 g CuO = 8,32 % Cu.

| | Berechnet für $(C_{21}H_{35}O_3)_2Cu$: | Gefunden: 1. | 2. | Mittel: |
|---|---|---|---|---|
| Cu | 8,66 | 8,39 | 8,32 | 8,36 %. |

Der um 0,3 % zu niedrig gefundene Kupfergehalt erklärt sich dadurch, daß das Kupfercyklogallipharat beim Erhitzen — wie das Kupferbenzoat — etwas flüchtig ist. Die beim Verglühen des Salzes entweichenden gasförmigen Zersetzungsprodukte brennen mit intensiv grüner Flamme.

## 7. Quecksilbercyklogallipharate.

Wird die neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit einem Überschuß Mercurichlorid in wäßriger Lösung versetzt, so entsteht zunächst nur eine milchige Trübung und erst nach einiger Zeit scheiden sich geringe Mengen eines weißen, gelbstichigen Niederschlags ab.

Nach dem Trocknen bildet das Mercuricyklogallipharat ein ebenso gefärbtes Pulver, dessen Gelbfärbung aber beim Liegen mehr und mehr zunimmt.

Auf eine Bestimmung des Quecksilbergehaltes wurde mit Rücksicht auf dieses Verhalten verzichtet.

Wird dagegen die wäßrige, neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit einer ebenfalls wäßrigen Lösung von Mercuronitrat im Überschuß versetzt, so entsteht sofort ein dicker, weißer, amorpher Niederschlag. Das Salz bildet nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator ein weißes, amorphes Pulver mit dem Schmelzpunkt 139,5°.

Zur Quecksilberbestimmung wurde das im Wassertrocken-

Rändern, gleichzeitig auch farblose Kristallfilter zu erkennen waren, die dem Niederschlage jedoch durch mehrmaliges Decken mit Alkohol entzogen werden konnten. Die Hauptmenge dieses nebenher sich bildenden kristallisierenden Bleisalzes war in der Mutterlauge gelöst geblieben und schied sich daraus bereits beim Filtrieren ab. Eine weitere Kristallisation konnte durch Einengen der von den Kristallen abgetrennten Mutterlauge und der mit dieser vereinigten alkoholischen Waschflüssigkeiten des ersten, amorphen Niederschlages gewonnen werden.

Das zunächst erhaltene amorphe Bleisalz stellte nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure ein weißes Pulver dar, das analog dem eingangs beschriebenen Bleisalz — jedoch erst bei 225°—230° — unter Zersetzung schmolz, während das aus den Mutterlaugen gewonnene kristallisierte Bleisalz den auffällig niedrigen Schmelzpunkt 88° besaß.

Die in der vorbeschriebenen Weise ausgeführte Bestimmung des Bleigehaltes lieferte folgende Werte:

I. Für das amorphe Bleisalz:

1. 1,0355 g gaben 0,4672 g $PbSO_4$ = 30,81 % Pb.
2. 0,9943 g gaben 0,4193 g $PbSO_4$ = 28,79 % Pb.

Berechnet für

$$\left(C_{20}H_{34}\langle{}^{OH}_{COO}\right)_2 Pb: \qquad \left[\left(C_{20}H_{34}\langle{}^{OH}_{COO}\right)_2 Pb\right]_2 . Pb\langle{}^{OH}_{OH}:$$

Pb 23,57 — 28,79 %.

Gefunden:

| | 1. | 2. | Mittel: |
|---|---|---|---|
| Pb | 30,81 | 28,79 | 29,80 %. |

Die Zusammensetzung dieses zweiten amorphen Bleisalzes entsprach sonach derjenigen eines $^1/_3$ basischen Bleicyklogallipharates.

II. Für das kristallisierte Bleisalz:

1. 0,8706 g gaben 0,0325 g $PbSO_4$ = 2,55 % Pb.
2. 0,9656 g gaben 0,0340 g $PbSO_4$ = 2,40 % Pb.

Abgesehen von dem vielleicht zufälligen, immerhin aber zu beachtenden Umstande, daß der Bleigehalt dieses dritten Salzes genau $^1/_{10}$ des für das normale Bleicyklogallipharat sich berechnenden Bleigehaltes (23,57 % Pb) betrug, erscheint der

Versuch einer Erklärung der Entstehung dieses Salzes für die bei Bleifällungen so häufig zu beobachtenden Erscheinungen von einem gewissen allgemeinen Interesse.

Wie aus den im Vorhergehenden mitgeteilten Befunden hervorgeht, besitzt die Cyklogallipharsäure eine ausgesprochene Neigung zur Bildung sog. basischer Salze. Ein solches „basisches" Bleisalz entsteht nun voraussichtlich auch von allem Anfang an beim Zufließen der alkoholischen Bleiacetatlösung zu der ebenfalls alkoholischen Lösung der freien Cyklogallipharsäure, ohne daß es aber, solange letztere noch im großen Überschuß vorhanden ist, zur Bildung einer bleibenden Fällung kommt. Ist jedoch durch weitere Zugabe von Bleiacetat die freie Cyklogallipharsäure so weit gebunden, daß sie nicht mehr hinreicht, um das gebildete „basische" Salz in Lösung zu erhalten, so scheidet sich dieses nunmehr nach Maßgabe des weiteren Zutritts der Bleiacetatlösung aus. Da nun im vorliegenden Falle das als Bleiacetat zugeführte Blei genau der zur Bildung des neutralen Bleisalzes:

$$\left(C_{30}H_{34}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown COO\end{matrix}\right)_2 Pb$$

berechneten Menge entsprach, so konnte diese naturgemäß nicht hinreichen, um alle Cyklogallipharsäure zu binden bezw. in unlösliches basisches Salz zu verwandeln. Da nun dieses letztere, wie oben gezeigt, von freier Cyklogallipharsäure in Lösung gehalten wird, so mußte auch in der Fällungsflüssigkeit eine dem Lösungsvermögen der darin noch vorhandenen freien Cyklogallipharsäure entsprechende Menge basisches Bleisalz zurückgehalten werden, das aber alsbald — gemeinsam mit jener — in Form des aus der Mutterlauge gewonnenen, schwer löslichen und kristallisierenden Salzes mit nur 2,5 % Pb zur Abscheidung gekommen ist.

Die Bildung derartiger „basischer" Salze in einer, freie Säure enthaltenden, Lösung findet eine ungezwungene Erklärung in der Annahme, daß das Bleiacetat in wässerig-alkoholischer Lösung — wenn nicht überhaupt bereits in dissoziiertem Zustande darin vorhanden — eine erhöhte Dissoziationstendenz besitzt, und daß infolge dieses Umstandes, in Verbindung mit der ausgesprochen adsorptiven Wir-

kung amorpher Bleifällungen, eine auf intramolekularer Adsorption von Bleihydroxyd beruhende Bildung sog. basischer Salze eintritt, deren Entstehung weder die vorhandene organische Säure, noch die ihrer Bleiionen beraubte Essigsäure verhindern kann.

Analog dürften nun die Verhältnisse in allen Fällen liegen, wo bei Bleifällungen sog. „basische" Salze erhalten werden.

### 9. Eisencyklogallipharat.

Wie bereits in der ersten Mitteilung hervorgehoben wurde[1]), ist eine der charakteristischsten Reaktionen der Cyklogallipharsäure in deren Verhalten zu Ferrichlorid gegeben, indem dieses in den alkoholischen Lösungen der freien Säure sofort eine intensiv azurblaue bis blauviolette Färbung, in den neutralen wäßrigen Lösungen der Alkalisalze dagegen einen blaugefärbten Niederschlag hervorruft, der von Alkohol ebenfalls zu einer schön blauviolett gefärbten Flüssigkeit gelöst wird.

Nimmt die auf letzterem Wege erhältliche Eisenverbindung schon wegen des durch ihre charakteristische Färbung gegebenen Hinweises auf die zum mindesten teilweise cyklische Struktur der Cyklogallipharsäure ein erhöhtes Interesse in Anspruch, so erschien eine nähere Untersuchung dieser Verbindung nicht minder zur näheren Feststellung der Frage geboten, ob in derselben tatsächlich nur ein Ferrisalz der unveränderten Cyklogallipharsäure, oder aber die Ferri- bezw. Ferro-Verbindung eines Oxydationsproduktes derselben vorliegt. Für die letztere Möglichkeit sprach einerseits die bekannte oxydative Wirkung des Ferrichlorids und andererseits die vom Verhalten gegen Kaliumpermanganat her bekannte Oxydierbarkeit der Cyklogallipharsäure zu einer eigentlichen Fettsäure, der Gallipharsäure.[2])

Zur Beantwortung dieser letzteren Fragen wurden einige Gramme der in der weiterhin noch näher beschriebenen Weise dargestellten, noch feuchten Eisenverbindung bei 40°—50° mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die durch Filtration abgetrennte freie Säure wurde hierauf nach dem Aussüßen wieder in etwas

---

[1]) A. a. O. S. 388. [2]) A. a. O. S. 422.

destilliertem Wasser suspendiert, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Entwässern mit etwas Gips der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die in schön ausgebildeten Kristallen hinterbliebene, rein weiße Säure besaß den Schmelzpunkt 89° und gab in alkoholischer Lösung die mehrerwähnte, charakteristische, blauviolette Färbung.

Die aus der Eisenverbindung abgeschiedene Säure war sonach unveränderte Cyklogallipharsäure.

In der durch Filtration von der Cyklogallipharsäure abgetrennten salzsauren Zersetzungsflüssigkeit war — mit Ferrocyankalium — lediglich Ferri-Ion nachzuweisen. Die Prüfung auf Ferro-Ion — mit Ferricyankalium — ergab ein negatives Resultat, ein Befund, der sonach neben dem Aufschluß über die in dem Salz enthaltene Oxydationsstufe des Eisens auch noch einen weiteren, indirekten Beweis dafür darstellt, daß unter den beobachteten Versuchsbedingungen eine oxydative Wirkung des Ferrichlorids auf die Cyklogallipharsäure nicht eintritt.

Das für diese, wie für die weiterhin mitgeteilten Versuche und Eisenbestimmungen verwendete Ferricyklogallipharat wurde nach dem für die fällbaren Cyklogallipharate beobachteten Verfahren aus dem neutralen Kaliumsalze durch genaues Ausfällen mit Ferrichlorid wie folgt dargestellt. Die Lösung von 10 g Cyklogallipharsäure in 29,7 ccm N.-Kalilauge und der hinreichenden Menge Wasser wurde noch so weit — auf etwa 500 ccm — mit Wasser verdünnt, daß auch nach dem Erkalten weder eine seifenleimartige Erstarrung, noch eine kristallinische Ausscheidung des Kaliumsalzes eintrat. Zu dieser, vorerst noch durch Filtration von geringen Spuren ungelöster Cyklogallipharsäure befreiten, kalten Lösung wurde nun aus einer Bürette so lange von einer genau 1% $Fe_2Cl_6$ enthaltenden, wäßrigen Ferrichloridlösung zugegeben, bis eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Ferrichlorid keine Fällung mehr gab. Die Entstehung des normalen Ferricyklogallipharates, $(C_{21}H_{35}O_3)_3\overset{III}{Fe}$, vorausgesetzt, würden hierbei für 10 g Cyklogallipharsäure 1,6104 g $Fe_2Cl_6$ = 161 ccm der Ferrichloridlösung erforderlich gewesen sein. Wider Erwarten war jedoch die Fällung erst beendet, nachdem 217,5 ccm der

Lösung = 2,175 g $Fe_2Cl_6$ zugegeben waren. Diesem Befunde gegenüber war der im vorhergehenden mitgeteilte Nachweis völliger Abwesenheit von Ferro-Ionen insofern noch von einer besonderen Bedeutung, als für den Fall des Übergangs alles zugegebenen Ferrichlorids in eine Verbindung des zweiwertigen Eisens für 10 g Cyklogallipharsäure 2,39 g $Fe_2Cl_6$ erforderlich gewesen wären. Die nach Verbrauch obiger Menge $Fe_2Cl_6$ von dem violett gefärbten Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit gab wohl mit Silbernitrat starke Chlorreaktion, reagierte dagegen weder mit Ferro- noch mit Ferricyankalium: ein Beweis, daß trotz des wesentlich höheren Eisenverbrauchs alles zugegebene Eisen in Form der unlöslichen Cyklogallipharsäure-Verbindung zur Ausscheidung gekommen war.

Diese letztere stellte nach dem Aussüßen auf dem Saugfilter und Trocknen im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure ein dunkelviolettes, amorphes, sich fettig anfühlendes Pulver dar, das bei 58° anfängt sich dunkler zu färben und bereits bei 63° unter Zersetzung schmilzt. Das Ferricyklogallipharat ist, wie aus der Art seiner Herstellung hervorgeht, unlöslich in Wasser.

In 90%igem Alkohol ist es nur teilweise und zwar mit rotvioletter Farbe löslich. Da, wie eingangs erwähnt, beim Versetzen der alkoholischen Lösung der freien Cyklogallipharsäure mit Ferrichlorid eine tief azurblaue bezw. — in verdünnten Lösungen — blauviolette Färbung auftritt so erscheint die Annahme berechtigt, daß je nach den Versuchsbedingungen Verbindungen verschiedener Zusammensetzung erhalten werden. Von Äther, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol und Chloroform wird das aus dem Alkalisalz dargestellte Ferricyklogallipharat verhältnismäßig leicht, wenn auch in allen Fällen unter Hinterlassung eines geringen unlöslichen Rückstandes aufgenommen.

Die Lösungen in Äther und Schwefelkohlenstoff sind dunkel braunrotviolett, diejenigen in Petroläther und Benzol hell rotviolett gefärbt, während die Lösung in Chloroform eine dunkel rotviolette Farbe besitzt. Die Bestimmung des Eisengehaltes wurde mit dem im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salze durch Ver-

glühen und zweimaliges Abrauchen des Rückstandes mit Salpetersäure als Eisenoxyd ausgeführt.

1. 0,4978 g verloren nach dreistündigem Trocknen bei 100° 0,0149 g = 2,99 % an Gewicht und lieferten 0,0544 g $Fe_2O_3$ = 0,0381 g Fe.

2. 0,5224 g verloren nach dreistündigem Trocknen bei 100° 0,0179 g = 3,42 % an Gewicht und lieferten 0,0519 g $Fe_2O_3$ = 0,0363 g Fe.

Der Gewichtsverlust bei 100° betrug sonach im Mittel 3,20 %.

Die gefundenen Fe-Werte hingegen entsprechen:

Berechnet auf

| | a) das exsikkatortrockene Salz: | | | b) das bei 100° getrocknete Salz: | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | Mittel: | 1. | 2. | Mittel: |
| Fe | 7,65 | 6,95 | 7,30 % | 7,88 | 7,19 | 7,53 %. |

Berechnet für

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| | $Fe\begin{cases}OH\\OH\\C_{21}H_{25}O_3\end{cases}$ : | $Fe\begin{cases}OH\\C_{21}H_{25}O_3\\C_{21}H_{25}O_3\end{cases}$ : | $Fe\begin{cases}C_{21}H_{25}O_3\\C_{21}H_{25}O_3\\C_{21}H_{25}O_3\end{cases}$ : |
| Fe | 13,14 | 7,52 | 5,26 %. |

Gefunden: Fe 7,53 %.

Sprachen diese Befunde anscheinend für die Formel (2) als Ausdruck für die Zusammensetzung des Ferricyklogallipharats, so mußte deren Annahme doch zunächst noch der Nachweis voraufgehen, daß in dem Salze kein von dem zur Fällung verwendeten Ferrichlorid herrührender Chlorrest enthalten war, eine Vorsicht, die um so gebotener erschien, als auch ein Ferrichlorocyklogallipharat von der Zusammensetzung:

$$Fe\begin{cases}Cl\\C_{21}H_{25}O_3\\C_{21}H_{25}O_3\end{cases}$$

einen dem gefundenen Eisengehalt (7,30 bezw. 7,53 %) sehr nahe kommenden Gehalt von 7,33 % Fe besitzen würde.

Der Nachweis der Abwesenheit von Chlor wurde nach der Volhardschen Methode in nachstehender Weise geführt:

1,0198 g des trockenen Salzes wurden in einem 100 ccm Maßkolben nach Zugabe von 19,54 ccm $^N/_{10}$-Silbernitratlösung mit verdünnter, chlorfreier Salpetersäure auf etwa 80° erwärmt. Nach beendeter Zersetzung des Salzes wurde die auf 15° abgekühlte Flüssigkeit nach Zugabe einiger Tropfen Ferriammoniumsulfatlösung auf 100 ccm aufgefüllt und in 50 ccm

des Filtrats das Silber mit $^{N}/_{10}$-Rhodanammonium-Lösung zurücktitriert. Da hierzu 9,38 ccm (statt $\frac{19,54}{2}$ = 9,77 ccm) der letzteren Lösung verbraucht wurden, so durfte mit hinreichender Gewißheit auf die Abwesenheit von Chlor in dem untersuchten Salze geschlossen werden, da für die angewandte Menge (1,0198 g) eines Ferrichlorocyklogallipharats obiger Formel zur Bindung des darin enthaltenen Chlors (0,04745 g) 13,3 ccm $^{N}/_{10}$-Silbernitrat erforderlich gewesen sein würden.

Beim Ausfällen der wäßrigen Lösung von neutralem Alkalicyklogallipharat mit Ferrichlorid entsteht sonach nicht das neutrale Ferrisalz, sondern nur das Ferri-Zweidrittel-Cyklogallipharat:

$$Fe\begin{cases}OH\\C_{21}H_{35}O_3\\C_{21}H_{35}O_3\end{cases}.$$

Dieser Befund erklärt nun aber nicht nur gleichzeitig auch im allgemeinen den bei der Ausfällung beobachteten Mehrverbrauch an Ferrichlorid, sondern die Ergebnisse beider Versuche — der auf gewichtsanalytischem Wege ermittelte Eisengehalt und der durch Titration festgestellte Eisenverbrauch — zeigen auch vollständige Übereinstimmung:

Die für die Fällung von 10 g Cyklogallipharsäure benötigt gewesenen 2,175 g $Fe_2Cl_6$ entsprechen genau der zur Bildung eines Salzes der Formel $Fe(OH)(C_{21}H_{35}O_3)_2$ (= 7,51 % Fe) erforderlichen Menge:

| | Für 10 g Cyklogallipharsäure | |
|---|---|---|
| | berechnet: | verbraucht: |
| $Fe_2Cl_6$ | 2,179 | 2,175 g. |

so daß damit der Beweis für die Richtigkeit der oben angenommenen Zusammensetzung des Ferricyklogallipharates als einwandfrei erbracht zu betrachten sein dürfte.

Die Untersuchung der Cyklogallipharsäure wird fortgesetzt.

# Einige Kondensationen mit Harnstoff; Harnstoff als ammoniakabgebendes Mittel;

von

**O. Kym.**

Gelegentlich der Ausführung einer anderen Arbeit — auf die hier nicht eingegangen werden soll — wurden größere Mengen des sogenannten o-Phenylenharnstoffs und o-Phenylenthioharnstoffs gebraucht. Diese Körper können auf sehr verschiedene Weise erhalten werden, bisher am einfachsten wohl nach Hartmann[1]) aus o-Phenylendiamin und Phosgen oder nach Lellmann[2]) aus dem Di-Rhodanat des o-Phenylendiamins.

Am allereinfachsten, sehr rein und in guter Ausbeute erhält man diese Harnstoffderivate, die man auch als α-Hydroxylbenzimidazol und α-Sulfhydrilbenzimidazol,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C-OH \text{ (bezw. SH)}$$

bezeichnen kann, durch einfaches Erhitzen von o-Phenylendiaminhydrochlorat mit Harnstoff oder Sulfoharnstoff.

---

### Experimentelles.

Darstellung von α-Hydroxylbenzimidazol,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C.OH.$$

Gleiche Gewichtsteile salzsaures o-Phenylendiamin und Harnstoff werden gemischt und im Ölbad $^1/_2$ Stunde lang auf 130°—140° erwärmt. Das Gemisch schmilzt erst zu einer braunen Schmelze, wird dann rasch kristallinisch, hart, gelblich. Gleichzeitig entwickelt sich viel Ammoniak. Man läßt die Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde lang bei 140°. (Eine heraus-

---

[1]) Ber. 23, 1047. [2]) Ann. Chem. 221, 9.

genommene Probe löst sich dann nicht mehr in kaltem Wasser.) Der Kristallkuchen wird nun in verdünnter warmer Natronlauge gelöst und in kalte verdünnte Salzsäure filtriert. Auf dem Filter bleiben nur minimale Spuren einer Verunreinigung. Im Filtrat scheidet sich der o-Phenylenharnstoff sogleich rein weiß und kristallinisch ab. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet er die bekannten weißen Blätter vom Schmelzp. 305°.

$\alpha$-Sulfhydrylbenzimidazol,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C.SH,$$

läßt sich auf dieselbe Weise durch Erhitzen von o-Phenylendiaminchlorhydrat mit Sulfoharnstoff glatt erhalten. Hier setzt die Reaktion bei etwas höherer Temperatur ein, es wird daher auf 170°—180° erhitzt. Ist die zunächst entstehende Schmelze bei dieser Temperatur wieder zu einem harten Kuchen erstarrt, so wird dieser in verdünnter warmer Natronlauge gelöst und in verdünnte Salzsäure filtriert. Sogleich fallen glänzende, schwach grünstichige Blättchen aus, die aus stark verdünntem Alkohol reinkristallisiert werden. So werden sie vom festen Schmelzp. 292°—293° erhalten und erwiesen sich als durchaus identisch mit einer nach Lellmann[1] dargestellten Probe des o-Phenylenthioharnstoffs.

Harnstoff als ammoniakabgebendes Mittel.

Da die oben beschriebene Reaktion einen so glatten Verlauf nimmt, so lag es nahe, sie auch auf andere, ähnlich konstituierte Körper auszudehnen, um so eventuell direkt zu substituierten $\alpha$-Hydroxylbenzimidazolen usw. zu gelangen. So schien es möglich, beim Erhitzen von Dinitrophenol 1:2:4 mit Harnstoff unter Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe und unter Abspaltung von salpetriger Säure direkt zu einem nitrierten Imidazol — event. auch Oxazol — zu gelangen:

$$NO_2-C_6H_3\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix} + \begin{matrix}H\,NH\\H\,NH\end{matrix}\Big\rangle CO \longrightarrow$$

$$NO_2\text{-}C_6H_3\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!\!>CO \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>C.OH.$$

Wie hier vorausgeschickt sein möge, verliefen diese Versuche jedoch in anderer Weise; der Harnstoff wirkte in diesen Fällen lediglich als ammoniakabgebendes Mittel, und es entstanden die entsprechenden Dinitroamine, zum Teil in recht befriedigender Ausbeute. Merz und Barr[1]) haben bereits nachgewiesen, daß in Nitrophenolen sich die Hydroxylgruppe durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak unter Druck in zugeschmolzenen Röhren in die Amidogruppe überführen läßt. Wegen des häufigen Springens der Röhren ist diese Darstellungsweise indessen keine angenehme. In manchen Fällen mag so das Erhitzen mit Harnstoff im offenen Gefäß Vorteile bieten. Einige solche Fälle mögen hier kurz beschrieben werden.

### Dinitranilin aus Dinitrophenol 1:2:4.

Nachdem einige Versuche im Ölbad ergeben hatten, daß die besten Ausbeuten bei Temperaturen von 200°—210° erzielt wurden, wurden die nachfolgenden Versuche im kochenden Nitrobenzolbade ausgeführt; das lästige Kontrollieren der Temperatur fällt so weg und bleibt diese während des ganzen Versuchs genau gleich.

1 Tl. Dinitrophenol vom Schmelzp. 112° wurde mit 3 Tln. Harnstoff gemischt und im Reagenzglase in einem Erlenmeyerkolben im kochenden Nitrobenzolbade erhitzt. Das Gemisch im Reagenzglase schmilzt bald zu einer rotgelben Flüssigkeit, die lebhaft Ammoniak entwickelt. Bisweilen schäumt die Schmelze etwas, so daß man das Reagenzglas zweckmäßig nur bis zu einem Drittel füllt. Nach mehrstündigem Erhitzen wird die Schmelze fest, entwickelt jedoch immer noch Ammoniak. Nach 8 Stunden wurde erkalten gelassen, die braune Schmelze mit heißem Wasser herausgespült und kurz unter Zugabe einiger Tropfen Ammoniak aufgekocht. Nach dem Erkalten wird abfiltriert. (Das Filtrat A enthält so das eventuell noch unveränderte Dinitrophenol.)

[1]) Ber. 21, 1541.

Der braune Rückstand wird getrocknet und so lange mit kochendem Aceton ausgezogen, bis eine Probe des Rückstandes beim Kochen mit Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen Natronlauge die charakteristische tief kirschrote Dinitranilin-Färbung nur mehr schwach zeigt. Aus dem Aceton-Auszug wird durch Eiswasser ein gelber flockig-kristallinischer Körper ausgefällt, der durch Umkristallisieren aus verdünntem Aceton in gelben Nadeln erhalten wird, die sich durch ihren Schmelzp. 176° und ihre Farbenreaktion als reines Dinitranilin erwiesen.

Ausbeute an reinem Dinitranilin 75% vom angewandten Dinitrophenol.

Im wäßrig-ammoniakalischen Filtrat A konnte kein Dinitrophenol nachgewiesen werden. Bei früheren Versuchen jedoch, bei welchen nicht lange oder nicht hoch genug erhitzt worden war, ließ sich durch verdünnte Salzsäure stets mehr oder weniger unverändertes Dinitrophenol ausfällen.

Dinitro-α-Naphtylamin aus Dinitro-α-Naphtol.

Witt[1]) hat bereits das Dinitro-α-Naphtol durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 200° in das entsprechende Amin übergeführt. Ebenso kann dies durch Erhitzen mit Harnstoff im offenen Gefäß erreicht werden.

1 Teil Dinitro-α-Naphtol vom Schmelzp. 138° wurde mit 3 Teilen Harnstoff gemischt und im kochenden Nitrobenzolbad 8 Stunden lang erhitzt. Die Schmelze wurde mit ganz verdünntem Ammoniak kurz aufgekocht, kalt filtriert. (Filtrat A.) Der braune getrocknete Rückstand wurde mehrmals mit kochendem Eisessig ausgezogen. Durch Zugabe von kaltem Wasser zu diesem Auszug wurden gelbe, kristallinische Flocken ausgefällt, die nach dem Reinkristallisieren aus verdünntem Eisessig als gelbe Nadeln vom festen Schmelzp. 238° des Dinitro-α-Naphtylamins erhalten wurden.

(Mit Alkohol und Natronlauge geben sie dieselbe tief violettrote Färbung wie Dinitranilin.) Ausbeute 77% vom angewandten Dinitronaphtol.

Das wäßrig-ammoniakalische Filtrat A wurde eingeengt

[1]) Ber. 19, 2032.

und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Wenig gelbweiße Kristalle schieden sich ab, die nach mehrmaligem Lösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure den Schmelzp. 138° zeigten, somit unverändertes Dinitro-α-Naphtol waren. Ihre Menge betrug nur 1,5% des ursprünglich angewandten Ausgangsmaterials.

Dinitro-o-Toluidin aus Dinitro-oKresol

$$(\overset{1}{OH} : \overset{2}{NO_2} : \overset{4}{NO_2} : \overset{6}{CH_3}).$$

1 Teil Dinitrokresol wurde mit 3 Teilen Harnstoff gemischt und 8 Stunden lang im Nitrobenzolbad erhitzt. Die entstandene harte, braune Schmelze wurde mit kochendem Wasser ausgezogen, dem einige Tropfen Ammoniak zugefügt waren, kalt filtriert. (Filtrat A.)

Der getrocknete Rückstand wurde mit Aceton ausgezogen und die Lösung wie bei den früheren Versuchen verarbeitet. Schließlich wurde aus Eisessig — worin der schwerlösliche Körper in der Hitze ziemlich löslich ist — rein kristallisiert und so derbe, gelbe Prismen vom festen Schmelzp. 209°—210° des Dinitro-o-Toluidins erhalten. (Auch dieses Dinitro-Amin gibt die mehrfach erwähnte Dinitranilin-Reaktion in intensivster Weise.) Ausbeute 47% vom angewandten Dinitrokresol.

Das Filtrat A wurde eingeengt und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Durch Umlösen aus verdünntem Ammoniak und Fällen mit verdünnter Salzsäure wurden noch 33% des Ausgangsmaterials als Dinitro-o-Kresol vom Schmelzp. 86° zurückgewonnen.

Zwei frühere Versuche, die in derselben Weise ausgeführt worden waren, hatten bei 4stündigem Erhitzen 15% Dinitrotoluidin, bei 6stündigem Erhitzen 30% Dinitrotoluidin ergeben. Die Reaktion geht somit nur langsam vor sich, und ist die Ausbeute sehr abhängig von der Dauer des Erhitzens.

Noch sei erwähnt, daß wiederholt Versuche — auch bei höheren Temperaturen — o- und p-Nitrophenol durch Erhitzen mit Harnstoff in die entsprechenden Nitraniline überzuführen, keinen nennenswerten Erfolg hatten.

Zürich, Universitätslaboratorium.

# Notiz über die Darstellung von Bromaluminium;

von

G. Gustavson.

In den „Arbeitsmethoden" von Prof. Dr. Lassar-Cohn, 1907, Seite 354, ist unter meinem Namen eine Darstellungsmethode von Bromaluminium beschrieben, welche ich als unzweckmäßig zurückweise, weil sie als recht gefährlich betrachtet werden muß. Ich habe niemals empfohlen, die Reaktion zwischen Brom und Aluminium in einer Retorte zu bewerkstelligen, sondern in einer Röhre[1]), ganz wie bei der Darstellung von Chloraluminium; der Retorte aber bediene ich mich nur als Vorlage, um, ohne überzufüllen, das gesammelte Bromaluminium zu destillieren.

St. Petersburg, 25. März 1907.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 110.

# Einwirkung von Anilin und p-Toluidin auf ω-Brompropylmethylketon.

## Synthese von N-phenylierten Pyrrolin- und Pyrrolidinderivaten;

von

**Joseph Markwalder.**

(Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München. Vorstand: Prof. Dr. A. Lipp.)

### I. Zur Einleitung.

Die Chemie des Pyrrols[1]) beginnt im Jahre 1834 mit der Entdeckung eines Stoffes von basischen Eigenschaften im Steinkohlenteer durch Runge[2]), der seinem „Findling" in der Erkenntnis seiner typischen Eigenheit, „einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspahn dunkel purpurrot zu färben", den Namen Pyrrol — Rotöl — gab. Aus Tieröl gewann Anderson[55]) im Jahre 1856 erstmals das Pyrrol in chemischer Reinheit und faßte dessen empirische Zusammensetzung in die Formel $C_4H_5N$. Das Vorkommen dieser Verbindung in den Destillationsprodukten der Steinkohle machte eine — freilich erst später — von Williams[3]) entdeckte Synthese verständlich, dem die Darstellung von Pyrrol beim Durchleiten eines Gemisches von Ammoniak und Acetylen durch schwach glühende Röhren gelang.

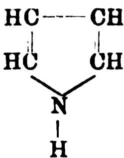
$$(NH_3 + 2CH{\equiv}CH \longrightarrow C_4H_5N + H_2.$$

Hugo Schiff[4]) versuchte die Struktur des Pyrrols durch die Annahme eines Tetrolamins, $C_4H_3.N.H_2$,

```
CH=C.NH2
|    |
CH=CH
```

zu deuten, und ein Gleiches behauptete nachher Limpricht[5]), obwohl bereits das Jahr zuvor die in derselben Zeitschrift

veröffentlichten Untersuchungen von Wichelhaus[6]) eine ähnliche Auffassung bestimmt als unhaltbar erwiesen hatten. Die Entscheidung über die Konstitution der Verbindung brachte A. v. Baeyer, der auch auf diesem Gebiet als einer der Pioniere jener großen Zeit erschien, der wir die Grundlegung unserer heutigen Konstitutionserkenntnisse danken. Seine Arbeiten über den Indigofarbstoff führten v. Baeyer zum Indol und mit einem Scharfsinn, der sich auffallend erweist zu einer Zeit, die erst noch ein recht spärliches, einschlägiges Tatsachenmaterial besaß, erkannte er, entgegen der Anschauung Kékulés[7]), die intimen Beziehungen des Indols zum Pyrrol: „also daß das Indol aus Benzol und Pyrrol zusammengesetzt wäre, gerade wie das Naphtalin aus zwei Benzolringen."[8]) v. Baeyers Formulierung des Pyrrols als eines heterocyclischen Fünfringes mit sekundär gebundenem Stickstoffatom in der Weise




fand damals ihre wesentliche Begründung in dem von v. Baeyers Schüler Lubavin[9]) ermittelten Verhalten der Base gegenüber Kalium, das als Substituens des Stickstoffwasserstoffatomes auftrat. Bestätigt wurde diese Ansicht durch die von Bell[10]) und Bernthsen[11]) beobachtete Bildung des Pyrrols bei Reduktion des Bernsteinsäureimids; einen unmittelbar experimentellen Beweis aber des von v. Baeyer vertretenen nahen Zusammenhangs zwischen Indol und Pyrrol brachten die Versuche Dennstedts[12]), dem zunächst die verhältnismäßig glatte Umwandlung von Alkylpyrrolen in Dialkylindole und später[13]) die direkte Überführung des Pyrrols in Indol gelang durch Erhitzen von Tripyrrol[14]), eines bei Einwirkung von Salzsäure auf Pyrrol leicht entstehenden Kondensationsproduktes. Über den analogen Bau der Pyrrole mit dem der Hauptvertreter der heterocyclisch-fünfgliederigen Gebilde, der Furfuran- und der durch Victor Meyer bekannt gewordenen Thiophenabkömmlinge belehrten die Arbeiten von Knorr[15]) und Paal.[16])

Ein würdiges Verdienst gebührt hauptsächlich dem italienischen Chemiker Ciamician, der die Chemie des Pyrrols[17]) und seiner hydrierten Zugehörigen, des Pyrrolins[18]) und des Pyrrolidins[19]) in einer reichen Zahl von Studien erschließen half.

Die chemische Eigenart und damit eine allgemeine Charakteristik, namentlich der hydrierten Pyrrole[20]), ergibt sich aus ihrer Ähnlichkeit mit den homologen Verbindungen der Piperidinreihe, über die zahlreiche Arbeiten von E. Fischer, Harries, Heintz, A. Lipp, Merling u. a. orientierten. Die Ähnlichkeit im Verhalten dieser Homologen erschien schon den Entdeckern[21]) des Pyrrolidins so täuschend, daß sie auf Grund ihrer Befunde den Begriff einer Kern- oder besser Ringhomologie entwickelten, der auch durch spätere Untersuchungen seine Giltigkeit im wesentlichen behielt. Endlich fand Merling[22]) einen Weg, der ihm den Übergang von Piperidinen in Tetrahydropyrrole zeigte.

Das allgemeine Interesse aber, und ihre volle Bedeutung gewannen Pyrrol und vor allem dessen vierfach hydrierte Derivate durch die Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiete der Alkaloïdchemie und durch die vermehrte Kenntnis der das Eiweißmolekül komponierenden Stoffe, deren quantitatives und allgemein chemisches Studium erst durch Einführung von Emil Fischers Methode möglich wurde. (Man vergl. z. B. E. Fischers Kritik der Schützenbergerschen Arbeiten, Ztschr. f. physiol. Ch. 33, 415).

In konsequenter theoretischer Verwertung eigener und der mannigfachen Arbeitsresultate früherer Autoren gelangte Pinner[23]) zur Formulierung des Nikotins als 1-Methyl-2,$\beta$-Pyridylpyrrolidin,

$CH_3$
$_1N$
$HC^2$ — $CH_2$,
$H_2C$ — $CH_2$
N

ohne daß es ihm glückte, den vollen Beweis dafür zu erbringen. Aber die schöne, vollständige Synthese dieses — als äpfel- und zitronensaures Salz in Samen und Blättern der Tabak-

pflanzen angereicherten Alkaloides durch A. Pictet[24]) und Rotschy hat Pinners Vermutung Recht gegeben.

Dem Nikotin gesellten sich bald als weitere Vertreter dieser Grundform natürlicher Alkaloide Hygrin und Kuskhygrin, zwei Amidoketone, die Liebermann[25]) aus Truxillo und Kuskoblättern der südamerikanischen Coca isolierte und für deren bei Einwirkung von Chromsäure erhaltenes Oxydationsprodukt — die Hygrinsäure — er die Konstitution einer N-Methyl-Pyrrolidinmonocarbonsäure scharf bewies. In bestimmter Weise fixierte die Malonestersynthese Willstätters[26]) die Verbindung als N-Methyl-$\alpha$-Pyrrolidincarbonsäure. Gleichzeitig stellte derselbe Forscher die am Stickstoff nicht substituierte Säure dar, deren Phenylhydantoin bald darauf E. Fischer[27]) beschrieb, zugleich mit einer neuen Synthese, die — wie bei Willstätter[26]) — Versuche zur Darstellung des Ornithins geliefert hatten. Mit in die erste Reihe physiologisch wichtigster Stoffe wurde $\alpha$-Pyrrolidincarbonsäure aber durch die rasch folgenden weiteren Versuchsergebnisse E. Fischers gerückt, die diese Verbindung — zum Teil in optisch-aktiver Form — zum ersten Mal unter den hydrolytischen Spaltungsprodukten des Caseins[28]) erscheinen ließen. Die größte Wahrscheinlichkeit, ein primäres Abbauprodukt[29]) des Eiweißmoleküls zu sein und die weitere Eigentümlichkeit der Säure zum Unterschied von allen bisher aus Eiweiß durch Hydrolyse gewonnenen Amidosäuren einen stickstoffhaltigen Ring zu besitzen, veranlaßte E. Fischer zu einer umfassenden Prüfung der Proteinstoffe, und die in dessen Laboratorium hauptsächlich unter Abderhaldens[30]) Führung vorgenommenen Versuche ließen „Prolin"[31]) nie vermissen, nachdem es auch im Salmin, dem aus reifen Lachstestikeln isolierten Protamin Kossels[32]) und im Fibroin der Seide[33]) gefunden war, die in gewissem Sinn die beidseitig abschließenden Glieder einer kontinuierlichen Reihe von Eiweißkörpern sind.

Die Ergebnisse der enzymatischen Hydrolyse des Pferdehämoglobins mit Hundemagensaft[34]) und Pepsinsalzsäure[35]), die ebenfalls Prolin in Freiheit setzte, weisen auf die schon früher erfolgten Studien über die Chemie des Blutfarbstoffs. Schon Hoppe-Seyler[36]) war es gelungen, durch trockene Destillation von Hämatin Pyrrol — in beträchtlicher Menge

— darzustellen. Und bevor Schunk und Marchlewski[37]) die bedeutende Entdeckung der Verwandtschaft zwischen dem Hämoporphyrin des Blutfarbstoffs und dem Phylloporphyrin des Chlorophylls machten, war durch die Arbeiten von M. Nencki[38]) und seinen Mitarbeitern und später von W. Küster[39]) bekannt, daß das Hämoglobin und seine gefärbten Derivate — z. B. die Pigmente des Gallenfarbstoffs — Abkömmlinge des Hämopyrrols sind, das dann ebenfalls als Muttersubstanz[40]) des Chlorophylls nachgewiesen wurde. Der Zusammensetzung dieses wichtigen Grundstoffes schien ein Methyl-Propylpyrrol zu entsprechen, doch fordern die neuesten Befunde W. Küsters[41]) weitere Untersuchungen über dessen Natur. Für die medizinische Pathologie gewann Hämopyrrol Interesse durch die Erkenntnis[42]), daß es in- und außerhalb des Organismus durch Oxydation mit Leichtigkeit in das hämatogene bezw. hepatogene rote Urobilin[43]) verwandelt wird und als solches in Harn übergeht (Urobilinurie). Bemerkenswert ist die Wahrscheinlichkeit, daß als niederste Reduktionsstufe des Hämoglobins auch im Tierkörper Hämopyrrol gebildet wird und als äußerlich wahrnehmbares Zeichen der inneren Zersetzung des Blutfarbstoffs erscheinen nach oberflächlichen, geringfügigen Blutextravasaten die erst roten, dann in Blau und Grün spielenden Hautflecke. Der Farbstoffcharakter des Hämoglobins findet eine Stütze in der bekannten Neigung des Pyrrols zur Farbstoffbildung mit 1—2 Diketonen[44]) und nach den interessanten Untersuchungen von O. Fischer[45]) und Hepp mit Diazoverbindungen.

Die Bedeutung der Liebermann'schen Hygrine erschöpft sich aber keineswegs in den Beziehungen ihres Oxydationsproduktes — der Hygrinsäure — zu „Prolin", dem integren Bestandteil des Eiweißmoleküls; sie erweitert sich vielmehr durch ihre Konstatierung als Nebenalkaloide des Cocains. Nach zahlreichen Untersuchungen von Einhorn, Ladenburg, Liebermann, Merling u. a. vermochte in glänzender Beweisführung R. Willstätter einen völligen Umsturz der herrschenden Anschauungen zu erzwingen, indem es ihm gelang, die ihrer praktischen Bedeutung wegen unschätzbaren Alkaloide der Coca und der Solanaceen: die Cocaine, das mydratisch wirkende Atropin, Hyoscyamin, Belladonnin und gewisse ihrer

Abbauprodukte als Tropanverbindungen einem System einzuordnen, das die Kombination eines Pyrrolidin- mit einem Piperidinkern zu einem peripher von sieben Kohlenstoffatomen begrenzten Ring darstellt. Der Zusammenhang zwischen Cocain und Atropin, dessen empirische Zusammensetzung schon von Liebig[46]) formulierte, war bereits von Einhorn[47]) nachgewiesen worden; auf einem experimentell durchwegs gangbaren Wege und in theoretisch aufgeklärter Weise aber hat erst Willstätter[48]) die vollständige Überführung von Cocain in Atropin vollzogen und die einzelnen Stationen dieses Überganges sind durch folgende Verbindungen markiert:

Cocain —➤ Ekgonin —➤ Tropinon —➤ Tropin—➤ Atropin.

Die Betrachtung der Nebenalkaloide des Cocains schien Willstätter[49]) den Weg zu weisen, den die Synthese des Cocains in der Pflanze nimmt. Hygrin, Tropacocain und Cocain treten nebeneinander auf und durch die Formeln dieser Basen können 3 Phasen der Phythosynthese gekennzeichnet sein:

```
H2C———CH———CH2          H2C———CH———CH2
 |     |     |           |     |     |
 |    N.CH3  CO ;        |    N.CH3  CH.O.OC.C6H5;
       |     |                 |     |
H2C———CH2    CH3        H2C———CH———CH2
    Hygrin                  Tropacocain
```

```
H2C———CH———CH.CO.OCH3
 |     |    |
 |    N.CH3 CHO.CO.C6H5 .
 |     |    |
H2C———CH———CH2
     Cocain.
```

Dem Studium dieser Alkaloide im Hinblick auf ihre physiologische Wirksamkeit — besonders der Erforschung des Anästhesie erzeugenden Prinzips im Cocainmolekül — galt früh ein reges Interesse[50]) und die Aufschlüsse, die Willstätters fundamentale Arbeiten über die Konstitution dieser Stoffe brachten, gaben Anlaß zur pharmakologischen Prüfung der Pyrrolidinverbindungen in der Annahme, daß dem charakteristischen Ring eine ebensolche physiologische Grundwirkung entsprechen würde. Die wegen Mangel an Material wenig umfangreichen Versuche von Tunicliffe[51]) und Rosenheim konstatierten als typische Wirkung des heterocyklisch-N-haltigen

5-Ringes den lähmenden Einfluß auf den peripheren, herzhemmenden Mechanismus. Sie bestätigten ferner die erst von Kendrik und Dewar, dann später in Deutschland von Koenigs ausgesprochene Regel, nach der die pharmakologische Wirksamkeit eines Stoffes proportional der Einführung von Wasserstoff sich steigern läßt. Während Pyrrol — entsprechend der Theorie O. Löw's[56]) im „natürlichen System der Giftwirkung" — fast nur giftig ist, sind seine hydrierten Derivate, also besonders Pyrrolidine — kräftig wirksam und die spezifische Wirkung des Nikotins z. B. ist eine bestimmte Funktion des Pyrrolidins. Es ist möglich[52]), daß die Vertreter dieser Reihe — Pyrrolidine und entsprechend auch Piperidine durch Verminderung ihrer Giftigkeit schätzbare Arzneimittel im Sinn blutdrucksteigernder, tonisierender Stoffe wie gefäßkontrahierender, blutstillender Substanzen im Sinn des Mutterkorns und der Hydrastis zu liefern vermögen. Bis heute finden keine Derivate hydrierter Pyrrole medikamentöse Verwendung; Nikotin z. B. ist bei seiner ungewöhnlichen Bedeutung als Genußmittel kaum in medizinischem Gebrauch und dann nur äußerlich, z. B. als Salicylat gegen Krätze. — In diesem Zusammenhang sei noch von einem substituierten Pyrrol die Rede, vom Tetrajodpyrrol[53]), das einst als erster Ersatz für Jodoform unter dem Namen „Jodol" auf den Markt geworfen wurde, sich aber nicht zu halten vermochte und dies — wie Fränkel[54]), den chemisch-kritischen Sinn der Ärzte belächelnd, meint — „trotz seiner gelben Farbe."

---

## Literatur.

[1]) Ciamician: Il pirrolo ed i suvi derivati. Roma 1888, und J. Schmidt: D. Ch. des Pyrrols u. seiner Derivate. Stuttgart, Enke, 1904. — [2]) Pogg. Ann. II. Reihe, I. Bd. 65. — [3]) Chem. News 51, 15. — [4]) Ann. Chem., Suppl. 6, 24. — [5]) Ber. 2, 211. — [6]) Das. 1, 267. — [7]) Das. 2, 749. — [8]) Das. 3, 514. — [9]) Das. 2, 99. — [10]) Das. 13, 877. — [11]) Das. 13, 1049. — [12]) Das. 21, 3429; 22, 1924; 24, 2562. — [13]) Das. 27, 476. — [14]) Das. 21, 1478. — [15]) Das. 17, 2864; 18, 300 u. 1558; 19, 46; 35, 3801 u. Habilit.-Schr., Erlangen 1885. — [16]) Das. 18, 368 u. 2254; Habilit.-Schr., Würzburg 1890. — [17]) Das. 13, 65; 16, 1536; 17, 178. — [18]) Das. 34, 3954. — [19]) Das. 18, 2079. — [20]) Ann. Chem.

**322**, 89. — [21]) Ber. **18**, 2079. — [22]) Ann. Chem. **264**, 310 u. **278**, 9. — [23]) Ber. **26**, 292. — [24]) Das. **37**, 1225. — [25]) Das. **22**, 675; **24**, 707; **28**, 578; **29**, 2050; **30**, 1113. — [26]) Das. **33**, 1160 u. Ann. Chem. **326**, 91. — [27]) Ber. **34**, 454. — [28]) Zeitschr. physiol. Ch. **33**, 151. — [29]) Das. **33**, 170. — [30]) Das. vgl. von Bd. 33 ab. — [31]) Ber. **37**, 2842. — [32]) Zeitschr. physiol. Ch. **40**, 311 u. **41**, 55. — [33]) Das. **39**, 81. — [34]) Das. **38**, 567. — [35]) Das. **39**, 87. — [36]) Medic.-chem. Untersuch. 534. — [37]) Ann. Chem. **290**, 306. — [38]) Mon.-Heft **9**, 115. — [39]) Zeitschr. physiol. Ch. **28**, 1; Ann. Ch. **315**, 174; Ber. **32**, 677; **35**, 2923 u. **37**, 2470. — [40]) Ann. Chem. **288**, 209; Ber. **34**, 997 u. **34**, 1687: Dies. Journ. [2] **66**, 161. — [41]) Vortrag 78. Versamml. d. Ärzte u. Naturf., Stuttgart 1906. — [42]) Ber. **34**, 1004. — [43]) Ann. Chem. **163**, 77; Malys Jahresber. **5**, 282. — [44]) Ber. **16**, 2974 u. **17**, 1034; **17**, 142; **19**, 106. — [45]) Das. **19**, 2251, vergl. auch Chem. Centralbl. 1901, I, 1323. — [46]) Ann. Chem. **6**, 66. — [47]) Ber. **23**, 1338. — [48]) Das. **33**, 1171. — [49]) Das. **33**, 1161. — [50]) The pharm. Journ. a. trans., vol. III, XVI; Berl. klin. Wochenschr. 1887, 107; Deutsche med. Wochenschr. 1890, 32; Therap. Monatsh. II, 1888, 510; Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 1891, 301; Ber. **1884**, 1870. — [51]) Centralblatt f. Physiol. XVI, 92. — [52]) S. Fränkel, Arzneimittel-Synthese, Springer, Berlin 1902. — [53]) Ber. **15**, 2582; **18**, 1766; D.R.P.; Ber. **19**, Ref. 827 u. 20, Ref. 220. — [54]) Vergl. [52]). — [55]) Trans. of roy. soc. of Edinburgh, Vol. XXI, part IV, 571; Jahresber. Chem. 1887, **400**; Ann. Chem. **105**, 355; vergl. auch Ber. **13**, 71. — [56]) Oskar Loew: Natürl. System der Giftwirkung, München 1893.

---

## II. Theoretischer Teil.

Nach A. Lipp[1]) wirkt das Bromid des normalen Acetobutylalkohols leicht auf Ammoniak und primäre aliphatische Amine, sowie auf Anilin, wobei Tetrahydropyridine entstehen, die durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Piperidinderivate übergeführt werden können. Ein auffallendes Verhalten zeigte das am Stickstoff phenylierte Tetrahydropicolin.

Es war nun von besonderem Interesse, das Verhalten primärer aromatischer Amine zu dem Bromür des normalen Acetopropylalkohols genauer kennen zu lernen. Schon Lipp[2]), dem die Synthese dieses Alkohols gelungen, gibt an, daß dessen Bromür mit Alkohol behandelt ein Pyrrolderivat liefere und daß es sich zu Aminen überhaupt ähnlich verhalte wie das

[1]) Ber. **25**, 2190; Ann. Chem. **289**, 173.

[2]) Ber. **19**, 2843.

Brombutylmethylketon[1]). Hielscher[2]) hat daraufhin, trotz der von Lipp in Aussicht gestellten Versuche, in Ladenburgs Laboratorium die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf das Bromür des Acetopropylalkohols studiert und konstatierte die Bildung von zweifach hydrierten Pyrrolderivaten. Man durfte daher erwarten, daß auch aromatische primäre Amine in ähnlicher Weise auf Brompropylmethylketon einwirken würden, wie die aliphatischen. Außerdem sollte aber auch geprüft werden, ob sich die am Stickstoff phenylierten Dihydropyrrole analog verhalten wie das am Stickstoff phenylierte Tetrahydropyridin. Das lebhafte Interesse endlich, das die Chemie der am $\alpha$-Kohlenstoff substituierten Pyrrolidine durch ihre von Willstätter[3]) aufgedeckten Beziehungen zu den Hygrinen Liebermanns[4]) und zu den Alkaloiden der Tropinreihe allgemein gewann, ganz besonders aber die hervorragende Bedeutung, die der $\alpha$-Pyrrolidincarbonsäure aus den Forschungsergebnissen E. Fischers[5]) erwuchs, der „Prolin" als höchst wahrscheinlich primäres Spaltungsprodukt der Proteinstoffe entdeckt hatte, lockte zum Versuch, durch entsprechende Behandlung das synthetische N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolidin in die N-phenylierte $\alpha$-Pyrrolidincarbonsäure überzuführen.

Die von mir bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate mögen im Voraus zunächst allgemein skizziert sein.

Das Amidoketon, das durch Einwirkung von Anilin auf $\omega$-Brompropylmethylketon entstehen sollte, würde ein $\gamma$-Amidoketon und der Reaktionsverlauf durch folgende Gleichung ausgedrückt sein:

$$\begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ CH_2 & = & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2.Br + H.NH.C_6H_5 & & CH_2.NH.C_6H_5 + HBr \end{array}$$

[1]) Ber. 25, 2192; Ann. Chem. 289, 178.
[2]) Ber. 31, 277.
[3]) Ber. 33, 1161; Ann. Chem. 326, 91.
[4]) Ber. 22, 675.
[5]) Zeitschr. physiol. Chem. 33, 412.

Die Reaktionsfähigkeit von Anilin auf das Bromür äußerte sich völlig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Statt des erwarteten $\gamma$-Amidoketons entstand aber das bromwasserstoffsaure Salz einer Base, die um ein Molekül Wasser ärmer war, als das entsprechende Keton. Und die weitere Untersuchung zeigte, daß die Bereitung von Salzen des Ketons nicht möglich ist. Ebenso mißlang aber auch jeder Versuch, die entstandene Base aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen: durch Neutralisation der salzbildenden Bromwasserstoffsäure wurde das Keton regeneriert. Es offenbarte sich hier das auch anderwärts, z. B. bei den gynäkologisch als Blutstillungsmittel verwendeten Aldehyden Hydrastinin und Cotarnin[1]) — dem Stypticin des Handels — beobachtete, interessante Phänomen der Ringschließung durch Austritt der Bestandteile des Wassers unter dem Einfluß saurer Medien und umgekehrt wieder der Sprengung des Ringes bei Einwirkung von Alkali durch Anlagerung von Wasser, wobei die primär entstehende ungesättigte Hydroxylverbindung nach Erlenmeyers Regel eine Umlagerung in das existenzfähigere Keton erfährt.

Die Abspaltung der Elemente des Wassers kann durch eine intramolekulare Atomverschiebung in der Weise geschehen, daß der Sauerstoff des Carbonyls mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Methylen- oder Methylgruppe sich vereint und das gebildete Hydroxyl dann weiter mit dem noch freien Amidowasserstoff als Wasser austritt, wie es folgende Gleichungen versinnbilden:

$$H_2C\text{—}CH_2\text{—}CO.CH_3 \;/\; H_2C\text{—}N{<}^{H}_{C_6H_5} \quad + \; HBr$$

I.

$$H_2C\text{—}CH{=}C{<}^{CH_3}_{OH},\; H_2C\text{—}N(H)(Br){<}^{H}_{C_6H_5} \longrightarrow H_2C\text{—}CH{=}C.CH_3,\; H_2C\text{—}\overset{H}{\underset{Br}{>}}N\text{—}C_6H_5 \;(\text{Ring})$$

II.

$$H_2C\text{—}CH_2\text{—}C{<}^{CH_3}_{OH}{=},\; H_2C\text{—}N(H)(Br){<}^{H}_{C_6H_5} \longrightarrow H_2C\text{—}CH_2\text{—}C{=}CH_2,\; H_2C\text{—}\overset{H}{\underset{Br}{>}}N\text{—}C_6H_5 \;(\text{Ring})$$

[1]) Ann. Chem. 249, 156 u. das. 271, 311.

Das später erkannte Verhalten der Base, besonders ihre durch Reduktion in saurer Lösung mittels Zinn und Salzsäure leicht vollziehbare Überführung in das unzweideutig charakterisierte Pyrrolidinderivat

```
H2C —— CH2
 |      |
H2C    CH.CH3
   \  /
    N
    |
   C6H5
```

weist darauf hin, daß der Prozeß in einer Richtung stattfindet, die in der zum vorneherein wahrscheinlicheren Formel (I) zum Ausdruck kommt.

Merkwürdig gegenüber der mühelos verlaufenden, immerhin nicht unbeträchtlichen Veränderung im Bau des Moleküls von Phenylamidopropylmethylketon bei Einwirkung von Säuren ist der Umstand, daß durch Erhitzen des Ketons wohl Abspaltung von Wasser, nicht aber Bildung von N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolin erzielt werden kann, vielmehr ein weitergehender Zerfall des Moleküls eintritt.

Die von mir dargestellte, am Stickstoff phenylierte Base zeigt ganz analog dem von Lipp beschriebenen N-Phenyltetrahydropicolin die Eigentümlichkeit des Verhaltens, nur in Form ihrer Salze beständig zu sein, um bei Versuchen, sie daraus frei zu gewinnen, in Phenylamidopropylmethylketon überzugehen. Man war geneigt, in dem eben erwähnten auffallenden Verhalten vornehmlich die Äußerung der negativen Wirksamkeit des am Stickstoff befindlichen Phenylrestes zu erkennen; die neueren Untersuchungen von Lipp und Widnmann[1]) haben aber dargetan, daß diese Eigentümlichkeit in erster Linie bedingt ist durch die Konstitution dieser Basen, ganz besonders durch die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, deren eines dem Stickstoff benachbart und zugleich noch mit einem Alkyl — $CH_3$ — verbunden ist. Dadurch ist die Möglichkeit zur Bildung eines Ketons gegeben und die Betrachtung der oben angeführten Formel I (in umgekehrter Reihenfolge) soll dies illustrieren. Ohne Zweifel wird auch

[1]) Ber. 38, 2276 u. das. 38, 2471.

das Radikal, das mit dem Stickstoff verbunden ist, bei diesen Reaktionen einen bestimmten Einfluß ausüben, aber es wird nicht ausschließlich maßgebend für ihren Verlauf sein. Während N-Phenyl-α-methylpyrrolin als solches überhaupt nicht hergestellt werden konnte, sondern nur das zugehörige Keton, waren α-Methylpyrrolin und N-Methyl-α-methylpyrrolin[1]) leicht zu gewinnen, doch sind die davon sich ableitenden Ketone nicht isoliert worden. Es verhalten sich also diese Verbindungen entsprechend der Verschiedenheit der Stickstoffsubstituenten wesentlich anders. Doch wird wohl auch für die nicht durch aromatische Reste am N-substituierten Pyrroline die von Lipp und Widnmann für Tetrahydropicolin erwiesene Annahme gelten, daß ihre wässerige Lösung das entsprechende Keton enthält, das aber schon beim Abscheiden mit Ätzkali unter Abspaltung von Wasser und Ringschluß in das Pyrrolinderivat übergeht, ähnlich wie bei Salzbildung. Diese Labilität verschwindet beim Übergang in Pyrrolidin durch Reduktion und diese Tatsache ist beweisend, daß die im Pyrrolin vorhandene Doppelbindung vorzugsweise dessen Verhalten begründet. — Wie gegenüber Anilin verhält sich das Brompropylmethylketon zu p-Toluidin.

Ein Versuch der Darstellung der N-Phenyl-α-Pyrrolidincarbonsäure aut dem Wege über die — für gewisse α-methylierte, eine Doppelbindung enthaltende heterocyclische Stoffe charakteristischen — Methylolverbindungen ist aussichtslos. Einmal gelingt die Herstellung des N-Phenyl-α-methylpyrrolins als freie Base nicht und dann hatten die Untersuchungen von F. Feist[2]) sogar der Frage, ob bei α-Methylpyrrol die benachbarte Ringäthylenbindung das Reaktionsvermögen der Methylwasserstoffatome in ähnlicher Weise steigere und zu Aldehydkondensationen befähige, wie dies unter dem labilisierenden Einfluß[3]) der Ringdoppelbindung N=C in α-Picolin und Chinaldin geschehen soll, eine verneinende Antwort gefunden.

Es wurden daher Versuche angestellt, das N-Phenyl-

---

[1]) Ber. 31, 277.

[2]) Daselbst 35, 1647.

[3]) Marckwald, Ber. 28, 1501; Ann. Chem. 279; Erlenmeyer jun., dies. Journ. [2] 67, 146; Henrich, Habilitationsschrift, Erlangen; Ber. 32, 674.

$\alpha$-Methylpyrrolidin durch Oxydation in eine Karbonsäure überzuführen, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{ccc} H_2C - CH_2 & & H_2C - CH_2 \\ H_2C \quad CH.CH_3 & \longrightarrow & H_2C \quad CH.CO.OH, \\ N & & N \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array}$$

um so zu N-Phenyl-$\alpha$-Pyrrolidincarbonsäure zu gelangen, die mit Ausnahme des N-Substituenten der Hygrinsäure Liebermanns und dem „Prolin" E. Fischers entspräche.

---

## III. Experimenteller Teil.

Die synthetische Gewinnung des Ausgangsmaterials, des normalen Acetopropylalkohols erfolgte im wesentlichen nach den in der zitierten Abhandlung von A. Lipp[1]) niedergelegten Vorschriften. Die Umsetzung des Natracetessigesters mit Äthylenbromid wurde statt durch Kochen am Rückflußkühler durch Erhitzen des Reaktionsgemisches in Druckflaschen bewerkstelligt. In gleicher Weise wurde nach den Angaben Lipps verfahren bei der Darstellung des Brompropylmethylketons[2]), dessen Bildung durch Vereinigung des normalen Acetopropylalkohols mit dem ca. 5—6 fachen Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure[3]) ohne Schwierigkeit in nahezu theoretischer Ausbeute erreicht wird.

### N-Phenyl-$\alpha$-Methyl-$\Delta_2$-Pyrrolinverbindungen und Phenylamidopropylmethylketon.

Die Bildung des am Stickstoff phenylierten $\alpha$-Methylpyrrolins in Form des bromwasserstoffsauren Salzes findet bei der Einwirkung von Anilin auf Brompropylmethylketon statt. Die Reaktion, deren Verlauf dem der Synthese von N-Phenyl-$\Delta^2$-Tetrahydro-$\alpha$-Methylpyridin[4]) analog ist, vollzieht sich im Sinne der weiter oben angeführten Gleichung.

[1]) Ber. 22, 1196. [2]) Das. 22, 1206.
[3]) Ann. Chem. 188, 74, Fußnote.
[4]) Ann. Chem. 289, 234.

Zur Herstellung des Phenylamidopropylmethylketons wurde in die etwas geringer angewandte als theoretisch erforderte Menge reinsten Anilins der entsprechende Gewichtteil Brompropylmethylketon allmählich in kurzen Intervallen eingetragen. Die beim Zusammentreffen der beiden Substanzen fast sogleich einsetzende Reaktion äußerte sich in ziemlich beträchtlicher Steigerung der Temperatur (bis zu 75°), der durch Wasserkühlung begegnet wurde. Allmählich wurde das Reaktionsgemisch dickflüssig und endlich durch die bei der Umsetzung eintretende Abscheidung von Wassertröpfchen leicht getrübt. Nach mehrstündigem Stehen zeigte sich das Reaktionsprodukt nicht wesentlich verändert und erschien als etwas trübes, schwerbewegliches Gemenge von brauner Färbung, das zum Zweck der möglichst völligen Umsetzung noch einige Zeit auf einer Temperatur von ungefähr 55° im Wasserbad gehalten wurde. Unterdessen hatte das Produkt den ursprünglichen Geruch seiner Komponenten verloren und zeigte als Wirkung der gebildeten Bromwasserstoffsäure natürlich saure Reaktion.

Kristallisation ließ sich auf keinem Wege bewirken.

Es wurde dann der gesamte Kolbeninhalt in Wasser aufgenommen und so bis auf geringe Mengen eines den Wandungen des Gefäßes zäh anhaftenden Harzes alles in Lösung gebracht. Die klar filtrierte, weingelbe Lösung wurde mit Ätzkali in sehr geringem Überschuß versetzt und dadurch erst Bildung einer reichlichen, weißen Emulsion bewirkt, aus der sich alsbald das gesuchte Keton in Form beinahe farbloser Öltropfen ausschied, die durch Eiskühlung zu großflockigen Kristallmassen erstarrten und unterm Mikroskop betrachtet, als verwachsene Blättchen erschienen. Die Kristalle wurden zur Isolierung aus der Mutterlauge auf ein Filter gebracht und die Filtration unter Eiskühlung vollzogen. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wurde die Kristallmasse möglichst gut abgesaugt. Den Schmelzpunkt der einen Tag über Schwefelsäure getrockneten Kristalle fand ich bei 23°—25°. Die Ausbeute an krystallisiertem Produkt war vorzüglich und konnte bis zu 96% der Theorie gesteigert werden. Die Kristalle besaßen eigentümlichen Geruch und waren nur in ziemlich feuchter Luft und bei genügend niedrigerer Tempe-

ratur beständig. Unter dem Einfluß von Temperaturen, die sich bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhoben, färbten sie sich an der Luft stark dunkel. Die Verbindung ist in kaltem Wasser praktisch unlöslich; siedendes Wasser nimmt Spuren der Substanz auf und die Reaktion dieser Lösung ist gegenüber Lackmus neutral. Als vorzügliche Lösungsmittel schon bei gewöhnlicher Temperatur erwiesen sich Alkohol, Äther und Benzol. Nach Verdunsten der Solventien blieb stets nur ein bräunliches Öl zurück. Ziemlich leicht löst heißer Petroleumäther das Keton. Durch Erhitzen erleidet die Verbindung eine tiefgreifende Zersetzung; merkwürdig ist die schon früher berichtete Tatsache, daß durch vorsichtige Destillation wohl Abspaltung von Wasser, aber keineswegs die Bildung des Pyrrolinderivates bewirkt werden kann. Das Destillationsprodukt — von öliger Konsistenz — besteht im wesentlichen aus Anilin, das in bekannter Weise mittels der Farbenreaktionen durch Chlorkalklösung und Chromsäure identifiziert wurde. Zur Analyse sollte ein frisches Material verwendet werden. Der Versuch, das noch feuchte Produkt über Schwefelsäure im evakuierten Exsikkator zu trocknen, hatte zur Folge, daß die erst kristallinische Masse nach kurzer Zeit zu einem dicklich-schwerbeweglichen, hellgelben und völlig klaren Öl zusammenschmolz. Der Exsikkator war immer im Eisschrank gestanden. In dieser Form brachte ich die Verbindung zur Analyse und gewann dabei Resultate, deren Deutung die Annahme der Bildung von Anhydroprodukten wahrscheinlich machte.

I. 0,2468 g Substanz gaben 0,7072 g $CO_2$ und 0,1872 g $H_2O$.
II. 0,2632 g Substanz gaben 0,7565 g $CO_2$ und 0,2026 g $H_2O$.

Analyse I u. II wurden am selben Tag ausgeführt.

III. 0,2691 g Substanz gaben 20,6 ccm feuchtes Stickgas bei 20,5° und 719 mm Hg.

Berechnet für

| I. | | II. | |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ | C 74,58 % | $H_2C$——CH | C 83,02 % |
| $CO$ | H 8,47 „ | $H_2C$ $C.CH_3$ | H 8,18 „ |
| $(CH_2)_3$ | N 7,91 „ | N | N 8,80 „ |
| $N<^{H}_{C_6H_5}$ | O 9,04 „ | $C_6H_5$ | |
| | 100,00 % | | 100,00 % |

III.

$$2\left(\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ N<^{H}_{C_6H_5} \end{array}\right) - H_2O$$

| | |
|---|---|
| C | 78,57 % |
| H | 8,33 „ |
| N | 8,33 „ |
| O | 4,76 „ |
| | 100,00 % |

Gefunden:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C | 78,15 | 78,18 | — % |
| H | 8,48 | 8,68 | — „ |
| N | — | — | 8,24 „. |

Das Öl ist demnach aus dem festen Amidoketon entstanden, indem 2 Mol. desselben unter Austritt von 1 Mol. Wasser zusammentraten. Allerdings konnte man auch annehmen, daß es aus einem Gemenge von unverändertem Amidoketon und Pyrrolinbase zu gleichen Molekülen bestehe; dann hätte man aber erwarten sollen, daß es bei noch längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure völlig in das entsprechende Pyrrolinderivat übergehe. Allein dies findet nicht, oder dann nur außerordentlich langsam statt. Denn die Analyse der Substanz, die nach mehr als dreimonatigem Stehen im Exsikkator in der Farbe kaum verändert, dagegen etwas dickflüssiger geworden war, lieferte folgende Werte:

IV. 0,2994 g Substanz gaben 0,8630 g $CO_2$ und 0,2223 g $H_2O$.

Gefunden:

C 78,61 H 8,03 %.

Die ölige Verbindung hat also ihre Zusammensetzung in dieser verhältnismäßig langen Zeit nicht wesentlich verändert und scheint auf diese Weise nicht in N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolin überzugehen.

Das Verhalten des frisch dargestellten Kondensationsproduktes zu den Chlorhydraten von Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin erbringt aber den unzweideutigen Beweis, daß dasselbe Phenylamidopropylmethylketon ist. Dazu kommt noch, daß die entsprechende Verbindung mit p-Toluidin in analysenreiner Form dargestellt werden konnte. Es wurde deshalb von weiteren Versuchen zur Gewinnung des reinen Phenylamidopropylmethylketons abgesehen. Aber auch die eben erwähnte ölige Verbindung verhält sich zu den angeführten Reagentien wie das Keton: es läßt sich daraus schließen,

daß sie leicht in dieses übergeht. — In Säuren löst sich Phenylamidopropylmethylketon unter geringer Erwärmung äußerst leicht; gleichzeitig vollzieht sich im Molekül des Ketons eine nicht unbedeutende Umlagerung, indem die Elemente des Wassers abgespalten und Salze des N-Phenyl-α-Methylpyrrolins gebildet werden. Dies folgt besonders aus dem Verhalten zu Pikrinsäure. Auch bei der Einwirkung von Anilin auf Brompropylmethylketon wurde — wie erwähnt — Wasser abgespalten und statt des bromwasserstoffsauren Salzes des Amidoketons dasjenige der Pyrrolinbase gebildet. Die Darstellung von Salzen des Ketons gelang nicht.

### Oxim des Phenylamidopropylmethylketons.

3 g des in Alkohol gelösten Ketons wurden mit einem geringen Überschuß der theoretisch erforderten Menge salzsauren Hydroxylamins in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Die Vereinigung der beiden Stoffe war von einer geringen Steigerung der Temperatur begleitet und es vollzog sich die Bildung des chlorwasserstoffsauren Salzes des Oximes entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ N{<}^{H}_{C_6H_5} \end{matrix} + H_2N.OH.HCl = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}N.OH \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ N{<}^{H}_{C_6H_5} \end{matrix}\ HCl + H_2O.$$

Zur Beförderung der gegenseitigen Einwirkung der Reagentien wurde deren alkoholische Lösung kurze Zeit auf das nur mäßig erwärmte Wasserbad gebracht, dann wurde das Lösungsmittel zum größten Teil verdampft. Über Schwefelsäure im evakuierten Exsikkator hinterblieb ein dickliches, braungefärbtes Öl, in das nur wenige ziemlich derbe, nadelförmige Kristalle von 1—2 cm Länge eingelagert waren. Eine gute Ausbeute an kristallisiertem Oximchlorhydrat konnte nicht erreicht werden und es erschien nach günstig verlaufenen Proben ratsam, das Oxim aus seinem Salz in Freiheit zu setzen. Dies geschah, indem ich die Gesamtmenge des Reaktionsproduktes in 10 prozent. Natronlauge aufnahm. Dabei erhielt

ich eine durch harzige Tröpfchen getrübte Lösung. Das ganz klare, leicht strohgelb gefärbte und alkalisch reagierende Filtrat wurde mit Kohlensäuregas übersättigt und auf diese Weise das freie Oxim in vorzüglicher Ausbeute als ein grauweißer, flockiger Niederschlag verwachsener Blättchen abgeschieden. Die Löslichkeit der Verbindung in kaltem Wasser ist äußerst gering, sie wird beträchtlicher in kochendem Wasser. Die Reaktion der wäßrigen Lösung auf Lackmus ist neutral; Fehlings Lösung vermag diese auch bei Siedehitze nicht zu reduzieren. Mäßig löslich ist das Oxim in kaltem, leichter in heißem Petroleumäther und sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur in Äther, Benzol, Pyridin und Sprit. Ebenso löst sich das Oxim leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Zur Reinigung des Rohproduktes wurde die Kristallmasse in zu $^2/_3$ mit Wasser verdünntem Alkohol umkristallisiert bis zur Konstanz des Schmelzpunktes, der nicht sehr scharf zwischen 86°—88° gefunden wurde. Beim Schmelzen färbt sich das Oxim leicht braun.

Die Ergebnisse der Analyse stimmen auf die Formel:

$$CH_3-\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-N\begin{cases}H\\C_6H_5\end{cases}.$$

I. 0,1944 g Substanz gaben 0,4891 g $CO_2$ und 0,1500 g $H_2O$.

II. 0,1364 g Substanz gaben 18,6 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 720 mm Hg.

III. 0,1456 g Substanz gaben 19,8 ccm feuchtes Stickgas bei 20,5° und 720 mm Hg.

| | Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O$: | Gefunden: I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 68,75 | 68,60 | — | — | % |
| H | 8,33 | 8,63 | — | — | „ |
| N | 14,58 | — | 14,70 | 14,69 | „. |

## Phenyl-Hydrazon des Phenylamidopropylmethylketons.

Analog der Darstellung des Oxims erfolgt die Bildung des Hydrazons durch Reaktion der Carbonylgruppe des Ketons mit den Amidowasserstoffatomen des Phenylhydrazins. Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden zu 1 g des Amidoketons

ungefähr 0,6 g frisch destilliertes Phenylhydrazin gegeben. Die Einwirkung der Agentien, die beide in ätherischer Lösung verwandt wurden, kam durch keine äußerlich wahrnehmbare Erscheinungen zum Ausdruck; es ließ sich keine merkliche Temperaturerhöhung konstatieren, noch war eine Trübung infolge Ausscheidung des bei der Reaktion frei werdenden Wassers in der ätherischen Flüssigkeit zu erkennen. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein braunrotes, schweres Öl zurück, das den eigentümlichen Geruch des Amidoketons nicht mehr besaß. Zur Befreiung von unverändertem Phenylhydrazin wurde es erst mit essigsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser wiederholt gewaschen. Das so gereinigte Produkt wurde neuerdings in Äther gelöst und durch Zugabe von Pottasche getrocknet. In analysenfähiger Kristallform war die Verbindung nicht zu erhalten; doch bewies der positive Erfolg der von Bülow gefundenen Farbenreaktion wohl eindeutig die vollzogene Bildung des Hydrazons: eine Probe des ätherfreien, dickflüssigen Öles in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, zeigte den charakteristischen Farbenumschlag ins dunkel Weinrote, fast Violette.

### Semicarbazon des Phenylamidopropylmethylketons,

$$CH_3-\underset{\underset{N-HN-CO-NH_2}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-N\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Die Unfähigkeit des eben beschriebenen Hydrazons, zu kristallisieren, führte zu dem Versuch, ein zur Analyse verwertbares Semicarbazon darzustellen durch Einwirkung einer geringen überschüssigen Menge von salzsaurem Semicarbazid (2 g) auf das Keton (3 g). Die langsame Mischung der beiden in Alkohol gelösten Stoffe bedingte geringe Erwärmung. Nach Verdunsten des Lösungsmittels erschien das Reaktionsprodukt als dunkelbraun gefärbte, konsistente Maße ohne Anzeichen von Kristallisationsvermögen. Das gebildete chlorwasserstoffsaure Salz des Semicarbazons wurde in warmem Wasser zur Lösung gebracht. Von der geringen Menge einer ungelöst gebliebenen, schwarzbraunen und harzigen Substanz wurde durch Filtration getrennt und in dem klaren, erwärmten Filtrat durch

Übersättigen mit essigsaurem Natrium das freie Semicarbazon in sehr befriedigender Ausbeute als leicht rötlich-weiße Fällung niedergeschlagen. Das kristallisierte Produkt wurde durch wiederholtes rasches Waschen mit kaltem Wasser von Kochsalz usw. getrennt, gut abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Das Semicarbazon ist in kaltem Wasser in geringer Menge löslich, ziemlich leicht löst es sich im selben Mittel bei Siedehitze. Ammoniakalische Silbersolution wurde durch die wäßrige Lösung bereits in der Kälte sofort reduziert und lieferte bei Erwärmen Silberspiegel. In mäßig warmem Sprit löste sich die Verbindung glatt, auch diese Lösung reduzierte — wenn auch weniger rasch als die wäßrige kalte Lösung — ammoniakalische Silbersolution. Beim Verdunsten des Alkohols kristallisierte das Semicarbazon in rautenförmigen, verwachsenen Nadeln. Die Löslichkeit in Methylalkohol war mittelmäßig, gering in Äther und kaum mehr merklich in Petroleumäther. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten verwachsene Nädelchen. Verdünnte Mineralsäuren lösen die Verbindung mühelos. Zum Umkristallisieren benutzte ich heißes Wasser, das beim Erkalten das Semicarbazon in derben, farblosen Blättchen von leichtem, perlmutterartigem Glanz ausfallen ließ. Den Schmelzpunkt des reinsten Produktes fand ich bei 142°.

Die Analyse bestätigte die eingangs aufgezeichnete Formel.

I. 0,2363 g Substanz gaben 0,5327 g $CO_2$ und 0,1679 g $H_2O$.

II. 0,1132 g Substanz gaben 25,0 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 721 mm Hg.

III. 0,1789 g Substanz gaben 39,4 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 720,5 mm Hg.

| | Berechnet für $C_{11}H_{18}N_4O$: | Gefunden: I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 61,54 | 61,48 | — | — | % |
| H | 7,69 | 7,94 | — | — | „ |
| N | 23,93 | — | 23,95 | 23,98 | „. |

## Benzoylverbindung des Phenylamidopropylmethylketons.

Die Struktur des Phenylamidopropylmethylketons, dessen Ketoncharakter die vorigen Untersuchungen unzweifelhaft be-

stimmt haben, spricht für dessen Befähigung zur Bildung einer Benzoylverbindung durch Austausch des freien Wasserstoffatomes der Amidogruppe des Phenyls gegen den Benzoylrest. Ich versuchte diese Verbindung zu erhalten, indem ich, der Methode von Schotten und Baumann folgend, das Keton in reinstem, alkoholfreiem Äther löste, Natronlauge hinzufügte und in dies Gemisch allmählich unter Kühlung das Dreifache der theoretisch nötigen Menge Benzoylchlorid eintrug und schüttelte, bis Zersetzung des gesamten Benzoylchlorides erfolgt war. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen und die ätherische Lösung getrocknet. Nach Verdunsten des Lösungsmittels gewann ich ein hellbraunes, dickliches Öl, das auch in Alkohol und Benzol sich löste, in Wasser dagegen unlöslich und ohne Neigung zu Kristallisation war. Auf die Analyse des Reaktionsproduktes wurde verzichtet.

### Verbindungen des Phenylamidopropylmethylketons mit Säuren.

Das eigenartige Verhalten des Ketons unter dem Einfluß von Säuren wurde bereits eingehend geschildert. Das Keton als solches ist zur Salzbildung absolut unbefähigt; bei Einwirkung von Säure wurde im Ketonmolekül sofort Wasser abgespalten und es entstanden Salze des entsprechenden zweifach hydrierten Pyrrols, das wiederum als freie Base nicht existenzfähig war. Versuchte man in seinen Salzen die Säure an Alkali zu binden, so trat umgekehrt Wasser in den Atomverband und unter Ringsprengung regenerierte sich das Keton.

Chlor-Bromwasserstoff- und schwefelsaure Salze. — Durch Aufnahme mit verdünnter Salzsäure wurde das Keton sehr leicht in Lösung gebracht. Zum Zweck des beschleunigten Verdunstens der Lösung wurde diese neben Natronkalk über Schwefelsäure in den Exsikkator gestellt. Nach mehrwöchigem Stehen war die Lösung eine sirupöse, hellbraune Masse geworden, die weiter eindickte, aber auch nach Monaten nicht die geringste Kristallbildung aufwies. Das undefinierbare Produkt löste sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol. — Zu denselben unbefriedigenden Resultaten führten Versuche, das bromwasserstoffsaure Salz kristallisiert zu bekommen, wie

schon seit der früher mitgeteilten Darstellungsweise des Ketons bekannt ist. — Gleiches ist über das schwefelsaure Salz zu sagen.

Pikrinsäureverbindung, $C_5H_8N.C_6H_5.C_6H_2.(NO_2)_3OH$.

Die Bildung des Pikrats wird bewirkt durch Eintragen von wäßriger Pikrinsäurelösung in eine ebensolche Auflösung des chlorwasserstoffsauren Salzes; nach kurzer Zeit entstehen in der Lösung bis zu 1 cm lange Nadeln von hohem Glanz. Das so gewonnene Pikrat ist identisch mit dem, das zu Stande kommt bei Vereinigung der molekularen, in Äther aufgelösten Mengen von Keton und Pikrinsäure. Beim Zusammengießen beider Lösungen erfolgt sofort Abscheidung intensiv gelber, verwachsener Nadeln. Um nicht veränderte Pikrinsäure wegzuschaffen, wurde die Kristallmasse durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und mehrere Male mit Äther gewaschen. In kaltem Wasser löst sich das Pikrat recht schwer, bedeutend leichter löslich ist es in heißem Wasser und schießt aus dieser konzentrierten Lösung beim Erkalten in glänzend hellgelb gefärbten, langen und feinen Nadeln an. In 96%igem Sprit von etwa 50° löst sich die Verbindung ziemlich glatt. Beim Erkalten zeigen sich wirr verwachsene, prismatisch geformte Nadeln.

Die Hauptmenge des Pikrates, das auch zur Elementaranalyse Verwendung fand, wurde bis zu völliger Reinheit aus Alkohol umkristallisiert, mit Äther gut nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzunkt des Salzes liegt bei 132°; bei ca. 128° beginnt der Inhalt des Kapillarröhrchens leicht zu sintern. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt das Pikrat erst ruhig, färbt sich dunkel, um dann leicht zu verpuffen.

Die gefundenen Analysenwerte zeugen bestimmt dafür, daß auch bei der Darstellung des Pikrats in ätherischer Lösung Abspaltung von Wasser stattfand und das entsprechende Salz des N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolins sich bildete. Da — wie gesagt — dasselbe Salz beim Eintragen einer wäßrigen Pikrinsäurelösung in die salzsaure Lösung des Phenylamidopropylmethylketons entsteht, so ist wohl der Schluß berechtigt, daß in dieser salzsauren Lösung nicht das Salz des Ketons ent-

halten ist, sondern das der Pyrrolinbase und daß beim Behandeln dieses Ketons mit Säuren unter Austritt von Wasser Ringschluß bewirkt wird, indem sich Salze des Pyrrolinderivates bilden.

I. 0,1939 g Substanz gaben 0,3736 g $CO_2$ und 0,0758 g $H_2O$.
II. 0,1470 g Substanz gaben 20,2 ccm feuchtes Stickgas bei 22° und 720 mm Hg.
III. 0,1258 g Substanz gaben 17,2 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 719 mm Hg.

| | Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4O_7$: | Gefunden: I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 52,57 | 52,55 | — | — | % |
| H | 4,12 | 4,37 | — | — | „ |
| N | 14,43 | — | 14,73 | 14,57 | „. |

Platinsalz. — Zu 0,5 g in verdünnter Salzsäure gelösten Ketons wurde eine, die entsprechende halbmolekulare Menge wenig überwiegende Portion Platinchloridchlorwasserstoffsäure gesetzt. Das Zusammenbringen der Komponenten verursachte eine milchige Trübung, die alsbald wieder verschwand, ohne daß eine eigentliche Fällung beobachtet werden konnte und das Reaktionsgemenge färbte sich unter Zersetzung schwarz. Nach einiger Zeit bedeckte sich der Boden der Kristallierschale mit einem schwarzbraunen, derb-drusigen Belag und nach dem Stehen über Nacht waren aus diesem Untergrund sehr wenige, dunkel orangefarbene, warzige Kristallaggregrate herausgewachsen. — Ein zur Analyse brauchbares Platinat ließ sich nicht gewinnen. Die Verbindung ist zu labil. Die sehr verdünnte, salzsaure Lösung des Platinats erleidet nach kurzer Zeit schon in der Kälte eine durchgreifende Zersetzung, die zur reichlichen Ausscheidung von Platin führt.

### Reduktion des Phenylamidopropylmethylketons.

Je nachdem die Reduktion in saurer oder alkalischer Lösung durchgeführt wird, gelangt man zu zwei völlig verschiedenen Reduktionsprodukten, was auf Grund des geschilderten Verhaltens des Phenylamidopropylmethylketons leicht verständlich ist. Die Reduktion in saurer Lösung führt entsprechend der primär erfolgenden Bildung eines Salzes des

Pyrrolinderivates zu N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolidin, wie folgendes Schema ersehen läßt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ N{<}^{H}_{C_6H_5} \end{array} + HCl = \begin{array}{c} H_2C - CH \\ | \quad\quad \| \\ H_2C \quad C.CH_3 \\ \searrow \swarrow \\ N{<}^{H}_{Cl} \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + H_2 = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \quad CH.CH_3. \\ \searrow \swarrow \\ N{<}^{H}_{Cl} \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Während die Pyrrolinbase sehr labil ist und beim Versuch, sie aus ihren Salzen frei zu machen, stets sofort unter Sprengung des Ringes sich in das Keton zurückverwandelt, ist das Pyrrolidinderivat — wohl zumeist wegen Aufhebung der Doppelbindung — durch Beständigkeit auch als freie Base und entsprechend seiner nahen Beziehung zu N-Methylpyrrolidin, der Grundsubstanz des Nicotins, durch eine interessante pharmakologische Wirksamkeit ausgezeichnet. Der Übergang des Phenylamidopropylmethylketons in hydriertes Pyrrol bestätigt die oft erhärtete, zuerst von Schotten[1]) und Gabriel[2]) erwiesene Tatsache, daß physiologische Wirkung durch das Vorhandensein eines heterocyclischen, an die Zahl der Ringglieder nicht gebundenen Kernes bedingt ist.

Über die fast zur Täuschung gesteigerte Analogie des Verhaltens der Pyrrolidinbasen mit den homologen Piperidinen wurde bereits im einführenden Teil dieser Arbeit gesprochen und damit der lange Zeit herrschende Glaube zu deuten versucht, der in vielen, hauptsächlich physiologisch wichtigen Stoffen, ausschließlich den hydrierten Pyridinring vorhanden wähnte, wo die exakte Forschung, an der in hervorragendster Weise die glänzenden analytischen und synthetischen Untersuchungen Willstätters Anteil haben, bicyclisch verknüpfte Derivate des Pyrrolidins nachwies.

Wird die Reduktion in alkalischer Lösung bewirkt, so unterliegt das Amidoketon als solches der Reaktion, die in diesem Falle nach folgender Gleichung vor sich geht:

---

[1]) Ber. 21, 2244.

[2]) Das. 23, 1778.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ N{<}^{H}_{C_6H_5} \end{array} + H_2 = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ N{<}^{H}_{C_6H_5} \end{array}.$$

Es wird das Keton zum entsprechenden sekundären Alkohol reduziert; es entsteht Phenylamidopropylmethylcarbinol.

a) Reduktion in saurer Lösung.

Frisch gewonnenes Phenylamidopropylmethylketon wurde in Salzsäure vom spezifischem Gewicht 1,10 gelöst, die Lösung ungefähr 15 Stunden lang am Rückflußkühler leicht siedend erhitzt und während dieser ganzen Zeit für rege Entwicklung eines Wasserstoffstromes durch ständigen Überschuß von Zinn Sorge getragen. Die Farbe der salzsauren Lösung war erst schwach braun, nach kurzer Zeit der Einwirkung von Wasserstoff wandelte sie sich in helles Gelb und nach etwa 2stündigem Erhitzen war die Flüssigkeit wasserklar geworden. An der Oberfläche des Kolbeninhaltes schwammen einzelne grasgrün gefärbte Öltröpfchen, die gegen das Ende der Reaktion fast völlig verschwanden. Beim Erkalten schieden sich erst an der Oberhäche der Flüssigkeit radial und in der Längsrichtung verwachsene, farblose Nadeln des Doppelsalzes der reduzierten Base mit Zinnchlorür aus, die dann hauptsächlich in üppigen Büscheln die überschüssig gebliebenen Zinnstücke umwuchert hatten. Durch Erwärmen brachte ich die Kristalle wieder in Lösung und trennte diese — noch heiß — durch Filtration vom metallischen Zinn, das weiter noch mit siedendem Wasser ausgelaugt wurde. Beim Erkalten gewann ich das Zinndoppelsalz wieder in Form 2—3 cm langer, kräftig ausgebildeter, scharfkantiger Nadeln, die in der Längsrichtung und büschelig verwachsen waren, stark lichtbrechendes Vermögen und lebhaften Glanz besaßen. Die analytischen Daten des Salzes folgen später. Zur Isolierung der freien Base aus ihrer Zinnverbindung wurde die letztere in reichlichem heißen Wasser gelöst und sämtliches Zinn in der Wärme durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das klare, von Stannosulfid freie und sauer reagierende Filtrat wurde in Schalen auf dem

Wasserbad bis auf ein sehr geringes Volumen eingeengt. Das Abdampfprodukt erschien als eine sirupöse, bräunliche Flüssigkeit, deren Dämpfe einen in salzsäure getränkten Fichtenspan intensiv zitrongelb färbten. Zwei Tage langes Stehen im evakuierten Exsikkator veränderte das Produkt in keiner Hinsicht merklich. Aus dem vorliegenden, nur sirupös erhältlichen chlorwasserstoffsauren Salz wurde durch Zugabe von Ätzkali die freie Base abgeschieden. Es erfolgte hierbei erst eine milchige Trübung, dann fiel ein scheinbar voluminös flockiger Niederschlag aus, der aber aus kleinen Öltropfen bestand. An Stelle des vorher stumpfen, schwer charakterisierbaren Geruches trat ein solcher von auffallender Gewürzhaftigkeit, der bei kurzer Einwirkung auf den Geruchsnerv einen empfindlich schmerzhaften Reiz ausübte. Durch wiederholtes Ausshütteln mit Äther gelang es leicht, die ölige Verbindung zu lösen und von der alkalischen Flüssigkeit mittels des Scheidetrichters die ätherische Lösung zu trennen, die ich mit Pottasche trocknete. Dann wurde der Äther auf dem Wasserbad zum größten Teile weggetrieben. Die zurückbleibende, dunkelbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit war das Rohprodukt einer Base, zu der M. Scholz[1]) und P. Friehmehlt auf anderem Wege — durch Einwirkung von Anilin auf 1,4, Dibrompentan — direkt gelangt waren, des N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolidins. Doch galt das Interesse jener Forscher weniger dieser Verbindung als solcher und ihren Derivaten; sie reizte vielmehr — im Anschluß an die Beobachtung der interessanten Wirkungsweise des o-Xylylenbromids auf primäre aromatische Amine[2]) — das Studium der Frage, ob die gleiche Gesetzmäßigkeit einer sterischen Hinderung der Ringschließung, infolge des Einflusses eines zur Amidogruppe orthoständigen Substituenten bei Einwirkung anderer entsprechender Bromide auf aromatische Amine, sich allgemein erweisen lasse.

Ich lasse deshalb die Beschreibung der Eigenschaften dieser Base, die sich bei der Untersuchung möglichst reinen Materials ergeben haben, folgen. Durch Erhitzen unter dem Atmosphärendruck erleidet die Base völlige Zersetzung. Die durchgeführte

[1]) Ber. 32, 848.
[2]) Ber. 31, 414, 627, 1154, 1707.

Vakuumdestillation, bei der mir durch Zwischenschaltung eines Regulierapparates das Einhalten eines bestimmten Druckes ermöglicht wurde, bestätigte die von Scholz und Friehmehlt gemachte Angabe: die Base ging unter dem Druck von 25 mm Hg als eine bei 134° konstant siedende, farblose Fraktion restlos über. (Bei einem Druck von 13 mm Hg ist der Siedepunkt bei 127,5° gelegen). N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolidin ist eine leichtbewegliche, mit rußender Flamme brennende Flüssigkeit von eigentümlich petrolähnlichem Geruch, der bald einen schmerzlich stechenden Reiz auf den Geruchssinn auslöst. Eine andere Wirkung, die auch Liebermann als Folge der Einatmung von Dämpfen des N-Methylpyrrolidins beobachtete, deren Effekt freilich der Pharmakologe Tunicliffe[1]) nicht bestätigen wollte, fand ich bei meiner Verbindung wieder, die Verursachung von Kopfschmerz. Ebenso scheint die Substanz fast sofort lokale Anästhesie neben leicht ätzendem Einfluß zu erzeugen, wie mir eine sehr geringe Menge zufällig auf die Zunge gebrachten Pyrrolidins beweisen sollte. Zur Ausführung objektiv beweisender pharmakologischer Versuche fand ich noch nicht Gelegenheit. Immerhin ist anzunehmen, daß im wesentlichen die Pharmakodynamik der Verbindung übereinstimmt mit den Ergebnissen der — wegen Mangel an Material jedoch nur spärlichen — Versuche von Tunicliffe und Rosenheim, die schon früher besprochen wurden. Wahrscheinlich ist im N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolidin unter dem Einfluß des Kohlenstoffsubstituenten die Wirkung noch erhöht, aber gleichzeitig infolge des am Stickstoff befindlichen Phenylrestes auch die begleitenden Reizerscheinungen gesteigert. Da die eminent blutdrucksteigernde Wirkung des Nicotins (N-Methyl-$\alpha$-Pyridylpyrrolidin) nur durch den hydrierten Anteil des Pyrrolidinkernes bedingt ist, — freies Pyridin übt nicht die Spur einer ähnlichen Wirkung aus, so wäre es von Interesse, die Wirkungsweise von Pyrrolidinen zu verfolgen, die an Stelle des Pyridinrestes z. B. aliphatische $\alpha$-Substituenten enthalten.

Die Elementaranalyse ergab Werte, die auf die Formel

---

[1]) Centralbl. f. Physiologie **16**, 92.

$$
\begin{array}{c}
H_2C \text{——} CH_2 \\
| \qquad\quad | \\
H_2C \quad CH.CH_3 \\
\diagdown \;\; \diagup \\
N \\
| \\
C_6H_5
\end{array}
$$

des N-Phenyl-α-Methylpyrrolidins stimmten.

I. 0,1708 g Substanz gaben 0,5126 g $CO_2$ und 0,1470 g $H_2O$.
II. 0,2063 g Substanz gaben 0,6195 g $CO_2$ und 0,1754 g $H_2O$.
III. 0,2157 g Substanz gaben 17,3 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und und 723 mm Hg.

| | Berechnet für $C_{11}H_{15}N$: | Gefunden: I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 81,98 | 81,86 | 81,90 | — % |
| H | 9,32 | 9,63 | 9,51 | — „ |
| N | 8,69 | — | — | 8,74 „. |

Das spezifische Gewicht der Base fand ich — im Pyknometer bestimmt — zu $d\,0°/0_0 = 1,011$.

Die Reduktion des Phenylamidopropylmethylketons mittels Zinn und Salzsäure verläuft ziemlich glatt; es kam bei dieser Arbeitsweise nicht zur Bildung von harzigen Produkten[1]) und die Ausbeute an reiner Base erreichte ca. 55 % der Theorie.

Die Verbindung ist in Wasser praktisch unlöslich. In Alkohol, Äther und den gewöhnlichen organischen Solventien löst sie sich leicht. Der basische Charakter zeigt sich in der Leichtigkeit, mit der die Verbindung in verdünnten Mineralsäuren in Lösung geht; auch bläut die alkoholische Lösung rotes Lackmuspapier.

Die bei der Destillation farblos übergehende Base färbte sich beim Stehen an der Luft nach einigen Stunden schon leicht weinrot. Eine merkliche Änderung der Zusammensetzung schien, auf Grund einer Analyse, durch den Farbenumschlag nicht bedingt zu sein.

Chlorwasserstoffsaures Salz. — Ich bemerkte schon, daß es nicht gelingen wollte, aus dem Reaktionsgemenge die Base an Salzsäure gebunden in kristallisierte Form zu bringen. Ebenso wenig war es möglich, ein kristallinisches Chlorhydrat aus der reinen Verbindung zu erhalten. Das mit Salzsäure

---

[1]) Ber. 15, 1831; 34, 3491 u. D. R. P. 116335.

gesättigte Pyrrolidin lieferte über Schwefelsäure im Exsikkator durch Verdunsten einen konsistenten, in Wasser und Sprit leicht löslichen Sirup.

Zinndoppelsalz. — Die Bildung dieser Verbindung bei der Reduktion des Phenylamidopropylmethylketons mit Salzsäure und Zinn, sowie ihr Aussehen wurden bereits enwähnt. Man erhält das Doppelsalz auch durch Versetzen einer warmen salzsauren Lösung der Pyrrolidinbase mit Zinnchlorür. Die bitter trocknenden Geschmack besitzenden, eigenartig riechenden Kristallnadeln wurden zur Reinigung aus heißem Wasser umkristallisiert. In kaltem Wasser ist die Verbindung nahezu unlöslich. Durch Erhitzen auf etwa 100° erfahren die wasserklaren Kristalle eine leichte Trübung; zwischen 107°—109° schmelzen sie. Kristallwasser enthält das Salz nicht.

Die Zinnbestimmungen bestätigten eindeutig das Vorliegen eines Zinnchlorürdoppelsalzes von der Formel:

$$\left(\begin{array}{ccc} H_2C & — & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH.CH_3 \\ & \searrow \; \swarrow & \\ & N <^{H}_{Cl} & \\ & | & \\ & C_6H_5 & \end{array}\right) 2\,SnCl_2.$$

| | Berechnet: | Gefunden: I. | Gefunden: II. |
|---|---|---|---|
| Sn | 20,27 | 20,28 | 20,19 %. |

I. 0,4291 g Substanz gaben 0,1105 g $SnO_2$.
II. 0,3385 g Substanz gaben 0,0870 g $SnO_2$.

Platinsalz. — Bei Vereinigung von wässeriger Platinchloridchlorwasserstoffsäure mit der in wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelösten Base erfolgte sofort Fällung des Platindoppelsalzes. Zu seiner Darstellung werden am besten verdünnte Lösungen der Komponenten angewendet. Das Chlorplatinat besitzt orangegelbe Farbe und kleinkristallinische Struktur. Unterm Mikroskop zeigt es rhombische bis speerförmige Blättchen, die zu farnkrautähnlichen verwachsenen Gebilden sich zusammenlagern. Das Platinat wurde durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser, worin es sich kaum löst, von eventuell überschüssigem Platinchlorid befreit und getrocknet.

Erhitzt, schwärzt sich das Doppelsalz bei ca. 110° und schmilzt bei 114° unter Zersetzung. Auch in Lösung ist es ziemlich unbeständig. In heißem Wasser wird das wenig lösliche Platinat rasch unter prächtig grünen Fluorescenzerscheinungen zersetzt. Die warme, erst hellgelbe Lösung in Alkohol färbt sich bald dunkel und zeigt Ausscheidung von fein verteiltem Platin.

Die Analysen stimmen auf die Formel

$$\left(\begin{array}{ccc} H_2C & — & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH.CH_3 \\ & N{<}{}^{H}_{Cl} & \\ & | & \\ & C_6H_5 & \end{array}\right) 2\,PtCl_4.$$

I. 0,1342 g Substanz gaben 0,0360 g Pt.
II. 0,2179 g Substanz gaben 0,0583 g Pt.

| | Berechnet | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| Pt | 26,62 | 26,82 | 26,76 %. |

Goldsalz. — Weit labiler als das Chlorplatinat ist das Goldsalz. Nach Zugabe von Goldchlorid zur salzsauren Pyrrolidinbase fiel das Aurat erst flockig aus; doch war ein zur Analyse verwendbares Produkt nicht zu bekommen, da sich die Verbindung hauptsächlich bei Versuchen zur Umkristallisation rasch zersetzt.

Ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen zeigte dagegen die Pikrinsäureverbindung, die erhalten wurde durch Eintragen der in Äther gelösten Base in eine Lösung von Pikrinsäure im selben Mittel. Vorerst blieb die Lösung klar, aus der sich dann nach etwa zweistündigem Stehen das Pikrat als zarte, lancettförmige Nadeln, die zu üppigen Büscheln verwachsen waren, ausschied, die mit Äther gewaschen und dann aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Das Pikrat ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter, aber doch mit Mühe, löst es sich in heißem Wasser, woraus es beim Erkalten in feinen, einzelnen Nädelchen kristallisiert. Den Schmelzpunkt des reinen Pikrats fand ich bei 110°.

I. 0,3234 g Substanz gaben 0,6198 g $CO_2$ und 0,1388 g $H_2O$.
II. 0,2394 g Substanz gaben 32,8 ccm feuchtes Stickgas bei 24° und 720 mm Hg.

III. 0,1869 g Substanz gaben 25,3 ccm feuchtes Stickgas bei 24° und 721 mm Hg.

| | Berechnet für $C_8H_{10}N.C_6H_5.C_6H_2.(NO_2)_3OH$: | Gefunden: I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 52,31 | 52,27 | — | — | % |
| H | 4,61 | 4,80 | — | — | „ |
| N | 14,36 | — | 14,56 | 14,41 | „. |

### b) Reduktion in alkalischer Lösung.

5 g frisch bereitetes Phenylamidopropylmethylketon wurden in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, die Lösung am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt und dazu allmählich 6 g Natriummetall — ungefähr das Vierfache des theoretisch geforderten Gewichts — gegeben. Nach erfolgter Auflösung des Natriums ließ ich erkalten, dabei schied sich nach einiger Zeit das gebildete Natriumäthylat kristallinisch aus. Zusatz von Wasser zu dem klaren, braunrot gefärbten Reaktionsgemisch verursachte eine wolkige, milchweiße Ausscheidung, die bei vermehrter Zugabe von Wasser flockiges Aussehen gewann. Doch war nach stundenlangem Stehen in einem Kochsalzkältegemisch wirkliches Erstarren nicht eingetreten. Ich destillierte deshalb den Äthylalkohol mit einem Teil des Wassers ab; dabei schien eine geringe Menge der reduzierten Verbindung mit den weggehenden Dämpfen flüchtig zu sein. Die Hauptmenge des Reduktionsproduktes schwamm als dickliches Öl auf dem Kolbeninhalt, das ich mit Äther aufnahm. Nach Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein schwer bewegliches Öl von brauner Farbe und sehr angenehmem Geruch zurück, das in Wasser gar nicht, ziemlich schwer in Alkohol und Pyridin und leicht in Äther löslich war. In Petroleumäther geht die Verbindung nur schwer in Lösung.

Es gelang nicht, dieses Reduktionsprodukt kristallisiert zu bekommen. Nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure wurde das Öl analysiert.

Die Ergebnisse bestätigten die Bildung von Phenylamidopropylmethylcarbinol:

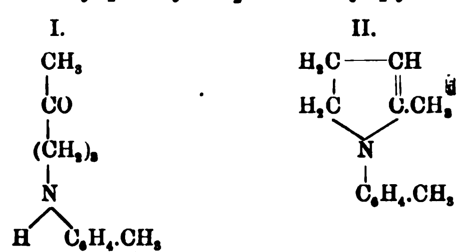
$$CH_3-CH.OH-CH_2-CH_2-CH_2-N\begin{matrix}H \\ C_6H_5\end{matrix}.$$

I. 0,2834 g Substanz gaben 0,7651 g $CO_2$ und 0,2388 g $H_2O$.
II. 0,2157 g Substanz gaben 0,5825 g $CO_2$ und 0,1807 g $H_2O$.
III. 0,2601 g Substanz gaben 19,2 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 724 mm Hg.

| | Berechnet für $C_{11}H_{17}NO$: | Gefunden: I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 73,74 | 73,63 | 73,65 | — | % |
| H | 9,49 | 9,21 | 9,37 | — | „ |
| N | 7,82 | — | — | 8,07 | „. |

Der entstandene sekundäre Alkohol war ziemlich beständig und ohne Neigung zu einer Abspaltung von Wasser, wie dies bei seiner Muttersubstanz, dem Phenylamidopropylmethylketon, konstatiert werden konnte. Verdünnte Säuren lösen unter geringem Erwärmen die reduzierte Verbindung leicht auf, doch gelang es nicht, kristallisierte Salze zu erhalten. Das salzsaure Salz bildet einen Syrup und Versuche zur Gewinnung des Chlorplatinats, des Quecksilberdoppelsalzes und ebenso der Pikrinsäureverbindung lieferten ölige, zum Teil zersetzliche Produkte. Eine Benzoylverbindung, für deren Zustandekommen die gleichzeitige Gegenwart einer Hydroxylgruppe und eines freien Amidowasserstoffatomes doppelte Möglichkeit bestand, war in analysenreifer Form nicht zu gewinnen. Zur Darstellung der Benzoylverbindung verfuhr ich einmal nach der Methode von Einhorn, indem ich trockenes Phenylamidopropylmethylcarbinol in reichlich wasserfreiem Pyridin löste, dazu allmählich einen Überschuß von Benzoylchlorid brachte und bis zu dessen Zersetzung schüttelte und kühlte; das andere Mal arbeitete ich unter den von Schotten und Baumann gegebenen Bedingungen: beide Versuche lieferten ein hellbraunes Öl, das in Äther und Benzol leicht, in Petroleumäther nur schwer löslich war. Ebenso erfolglos war das Bemühen, die benzoylierte Verbindung in ein kristallinisches Pikrat überzuführen.

p-Methylphenylamidopropylmethylketon I
und
N-p-Methylphenyl-$\Delta_2\alpha$-Methylpyrrolin II.



Um eine dem Phenylamidopropylmethylketon entsprechende Verbindung von höherem Schmelzpunkt zu erhalten, die ferner durch Reduktion in alkalischer Lösung einen leichter charakterisierbaren sekundären Alkohol liefert, als das beschriebene Keton, wurden Versuche mit p-Toluidin angestellt.

Zur Darstellung des p-Methylphenylamidopropylmethylketons wurde in Äther gelöstes Acetopropylbromid in die gleichfalls ätherische Lösung von p-Toluidin, das in etwas geringerer als der theoretisch geforderten Menge angewandt wurde, allmählich eingetragen und beständig mit Wasser gekühlt. Die Vereinigung der beiden Verbindungen hatte erst Trübung, dann das Ausscheiden eines flockigen, braungelben Niederschlags zur Folge. Das Reaktionsgemisch wurde einige Zeit sich selbst überlassen; dann goß ich die ätherische Lösung ab und wusch den gewonnenen Niederschlag, der inzwischen eine dickflüssige, bräunliche Masse geworden war, wiederholt mit Äther. Das leicht zerfließliche bromwasserstoffsaure Salz des Kondensationsproduktes wurde in Wasser gelöst. Aus der klar filtrierten wäßrigen Lösung fällte ich durch Beifügen von Kalilauge das freie Keton als weißen, flockigen Niederschlag. Die Fällung wnrde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gereinigt, auf Ton getrocknet und auf diese Weise das Reaktionsprodukt als grauweißes Pulver erhalten in einer Ausbeute von ungefähr 98 $^0/_0$ der Theorie.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser nicht löslich, wohl aber in heißem Wasser, woraus sie in vierseitigen Nädelchen kristallisiert. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus neu-

tral. Groß ist die Löslichkeit in Benzol, warmem Sprit und besonders in Äther, der das Keton in verwachsenen Blättchen zurückläßt. Umkristallisiert wurde das Produkt aus heißem Petroleumäther und so in feinen, seidenglänzenden, zu Warzen vereinten Nadeln von besonderem Geruch erhalten. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf zu fassen, bei ca. 68° sintert die Probe, färbt sich fast schwarz und schmilzt bei 73°. Nach etwa fünftägigem Stehen über Schwefelsäure färbten sich die Kristalle bräunlich und dunkelten immer mehr nach.

Zersetzung konnte nicht konstatiert werden. Die Analyse des frisch gewonnenen farblosen Ketons ergab Werte, die auf Formel I stimmten.

I. 0,1692 g Substanz gaben 0,4679 g $CO_2$ und 0,1363 g $H_2O$.
II. 0,1827 g Substanz gaben 0,5046 g $CO_2$ und 0,1471 g $H_2O$.
III. 0,1718 g Substanz gaben 11,8 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 716 mm Hg.

| | Berechnet für $C_{12}H_{17}NO$: | Gefunden: I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 75,39 | 75,42 | 75,32 | — | % |
| H | 8,90 | 9,02 | 9,00 | — | „ |
| N | 7,33 | — | — | 7,42 | „ . |

Die Eigenschaften der Verbindung sind außer dem erhöhten Schmelzpunkt im weiteren durch den Eintritt des Methyls nicht abweichend von den bereits beschriebenen des Phenylamidopropylmethylketons. Wie dieses zeigt sie dasselbe eigentümliche Verhalten bei der Salzbildung. Das salzsaure Salz ist wie das oben geschilderte bromwasserstoffsaure Salz an der Luft äußerst leicht zerfließlich.

### Pikrinsäureverbindung.

Die Darstellung des Pikrates in Form zarter, orangegelber Prismen geschieht am besten durch Zusammengießen ätherischer Lösungen von Keton und Pikrinsäure. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, in Essigester und Benzol; löst sich in allen diesen Mitteln leicht in der Wärme, ebenso schon in kaltem Sprit; ist dagegen sehr schwer löslich auch in der Wärme in Petroleumäther. Aus heißem Wasser kristallisiert die Verbindung beim Erkalten in feinen Schüppchen. Die Umkristallisation vollzog ich aus heißem Wasser. Das

Pikrat schmilzt bei 132° und entspricht der Formel des N-p-Methylphenyl-$\Delta^2\alpha$-Methylpyrrolinpikrats $C_5H_8N.C_6H_4.CH_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Es fand also auch hier bei Einwirkung von Pikrinsäure auf das Keton, wie bei dem weiter oben beschriebenen niederen Homologen, unter Austritt von Wasser Ringschluß statt. Daß das in Freiheit gesetzte Einwirkungsprodukt von p-Toluidin auf Brompropylmethylketon tatsächlich ein Amidoketon ist, beweist die Bildung eines Oxims.

I. 0,2411 g Substanz gaben 31,0 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 727 mm Hg.

II. 0,1716 g Substanz gaben 22,2 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und 728 mm Hg.

| | Berechnet | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| | $C_5H_8N.C_6H_4.CH_3.C_6H_2.(NO_2)_3OH$: | I. | II. |
| N | 13,93 | 14,12 | 14,16 %. |

Oxim. — Das chlorwasserstoffsaure Salz des Oxims stellte ich dar durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Keton je in alkoholischer Lösung. Mit wachsender Konzentration der Lösung beim Verdunsten des Alkohols erfolgte die Ausscheidung des Salzes in büschelig verwachsenen Nadeln. Das salzsaure Oxim ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich und erfährt hierbei stark hydrolytische Spaltung. Der Schmelzpunkt der aus absolutem Alkohol umkristallisierten Verbindung liegt bei 154°.

Aus der Hauptmenge des salzsauren Salzes gewann ich die freie Base, indem ich zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrats die entsprechende Menge Soda brachte und das dadurch als reichliche Flocken ausgefallene freie Oxim durch Abfiltrieren der Flüssigkeit isolierte in Form crême-weißer, seidenglänzender Blättchen. Diese sind in Petroläther auch in der Wärme schwer löslich; lösen sich dagegen ziemlich leicht in kaltem Sprit, ebenso in Äther, Benzol und Essigester. Kaltes Wasser löst das Oxim sehr schwer. Die Reaktion der in heißem Wasser erzeugten Lösung ist gegenüber Lackmus neutral. Die warme wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung und erzeugt erhitzt prächtigen Silberspiegel. Ebenso reduziert sie Fehlings Lösung lebhaft in der Wärme. Aus Alkohol kristallisiert das Oxim in durchsichtigen Nadeln,

aus Benzol in rautenförmigen farnkrautähnlich verwachsenen Nädelchen und in farblos-durchsichtigen, keilförmigen Blättchen aus Essigester. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung in warmem Äther gelöst und erschien nach Verdunsten des Lösungsmittels als farblose Täfelchen von rhombischem Querschnitt, die bei 131°—132° scharf schmelzen und die p-Methylphenylamidopropylmethylketoxim darstellen, entsprechend der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N.OH \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ N{<}^{H}_{C_6H_4.CH_3} \end{array}$$

I. 0,1734 g Substanz gaben 21,6 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 729 mm Hg.

II. 0,1935 g Substanz gaben 24,0 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 730 mm Hg.

| | Berechnet: | Gefunden: I. | Gefunden: II. |
|---|---|---|---|
| N | 13,59 | 13,69 | 13,67 %. |

## Reduktion des p-Methylphenylamidopropylmethylketons in alkalischer Lösung.

Die Bedingungen, unter denen dieser Versuch ausgeführt wurde, waren wesentlich dieselben, wie ich sie bei der oben erwähnten Reduktion des Kondensationsproduktes von Anilin mit Acetopropylbromid beschrieben habe. Das Keton wurde in absolutem Alkohol gelöst und durch metallisches Natrium die Reduktion bewirkt. Beim Verdünnen des Reaktionsgemenges mit kaltem Wasser schied sich, nach erst eingetretener milchiger Trübung die reduzierte Verbindung in voluminiösen, braungelblichen Flocken aus, die durch Filtration isoliert wurden und nach dem Trocknen auf Ton eine schilfrige Masse bildeten. Die Verbindung ist mittelmäßig löslich in kaltem Wasser und leichter in heißem Sprit, ähnlich ist ihre Löslichkeit in Petroleumäther; ziemlich leicht löst sie sich in Äther. Umkristallisiert wurde das Reduktionsprodukt aus warmem Petroleum-

äther, aus dessen konzentrierter Lösung es beim Erkalten als derbe Blättchen von schwach bräunlicher Farbe und schönem Glanz herauskam. Beim Erhitzen bräunen sich die Kristalle bei etwa 61° und schmelzen zu einer braunen Flüssigkeit bei 64°.

Die Ergebnisse der Analyse stimmen auf die Formel:

$$CH_3.CH.OH.CH_2.CH_2.CH_2.N\begin{cases}H\\C_6H_4.CH_3\end{cases}.$$

I. 0,1935 g Substanz gaben 0,5290 g $CO_2$ und 0,1713 g $H_2O$.

II. 0,1767 g Substanz gaben 12,0 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 718 mm Hg.

III. 0,1763 g Substanz gaben 11,7 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 727 mm Hg.

| | Berechnet für $C_{12}H_{19}NO$: | Gefunden: I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 74,61 | 74,56 | — | — | % |
| H | 9,84 | 9,90 | — | — | „ |
| N | 7,25 | — | 7,36 | 7,29 | „. |

Das so entstandene, schön kristallinische p-Methylphenylamidopropylmethylcarbinol ist ebenso wie der beschriebene sekundäre Alkohol aus Phenylamidopropylmethylketon ganz außer Stande, mit Säuren kristallisierte Salze zu liefern und ebenfalls gelang es auch hier nicht, eine wohlcharakterisierte Benzoylverbindung zu erhalten.

### Oxydation des N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolidins.

6 g frisch destilliertes N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolidin wurden in 12 g mit Wasser verdünnter Schwefelsäure zur Lösung gebracht und zu der citrongelb gefärbten Lösung 8,5 g ($^1/_5$ Überschuß) in 200 ccm Wasser gelöstes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen unter jeweilen eintretender geringer Temperaturerhöhung zugegeben. Nach Eintragen der ersten Tropfen Permanganat schlug die hellgelbe Farbe der schwefelsauren Pyrrolidinlösung augenblicklich in ziemlich dunkles Braun um und es trat gleich bei Beginn der Zugabe des Oxydationsmittels ein angenehm süßlich-aromatischer Geruch

auf, der an Furfurol erinnerte. Die zugefügte wäßrige Permanganatlösung wurde jedesmal sofort entfärbt. Zur Unterstützung der Oxydation war das Reaktionsgemenge im Wasserbad auf einer maximalen Temperatur von ca. 70° gehalten worden. In der erst klaren Lösung hatte sich dann ein schlammig aussehender, grauschwarzer Niederschlag ausgeschieden, von dem durch Filtration getrennt wurde.

Die gut mit Wasser gewaschene Ausscheidung war weder in verdünnten Säuren noch Laugen löslich und zeigte keine Reaktion auf Lackmus. In verdünnter Schwefelsäure suspendiert, wurde durch Permanganatlösung, die sich dabei sofort entfärbte, der Niederschlag klar gelöst und gab noch in starker Verdünnung auf Zusatz von Phosphorwolframsäure eine Fällung. Dieses Verhalten gegenüber Permanganat besaß jedoch nur der frisch gewonnene Niederschlag; nachdem er ungefähr 10 Tage — in Wasser aufgeschlämmt — gestanden, hatte er die Löslichkeit bei Einwirkung von Permanganat beträchtlich eingebüßt. Er darf vielleicht als aldehydartiges Zwischenprodukt angesehen werden; doch gelang es nicht, durch eine entsprechende Reaktion den Aldehydcharakter sicher zu bestimmen.

Der Versuch, durch Destillation mit Wasserdampf die Verbindung zu isolieren, die den eigenartigen Geruch der vom beschriebenen Niederschlag filtrierten Lösung bedingte, lieferte als Destillat ca. 40 ccm einer bränlichen Flüssigkeit von auffallendem Furfurolgeruch. Ein experimenteller Beweis der Anwesenheit von Furfurol konnte aber nicht geführt werden, da die typische Reaktion mit Phloroglucin nicht zu erzeugen war und ebenso die Reaktion mit salzsaurem Anilin mißlang.

Die der Wasserdampfdestillation unterworfene Flüssigkeitsmenge, die das gesuchte Oxydationsprodukt enthalten mußte, war eine klare Lösung von cognakbrauner Farbe. In Anlehnung an die Angaben von Willstätter[1]) und E. Fischer[2]), die Phosphorwolframsäure als Fällungsmittel auch der α-Pyrro-

[1]) Ann. Chem. 326, 106.
[2]) Ber. 34, 454.

lidincarbonsäure in schwefelsaurer Lösung bezeichnen und nach Erfolg versprechenden Vorversuchen, gestaltete sich die weitere Verarbeitung so, daß zu der bereits schwefelsauren Lösung Phosphorwolframsäure gegeben und dadurch ein üppiger, grauweißer Niederschlag zur Fällung gebracht wurde. Das durch Filtration isolierte Phosphorwolframat wurde zur Entfernung des Mangans usw. oft mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen und hierauf durch reinstes Barytwasser zersetzt. Zur völligen Zersetzung wurde einige Zeit lang auf dem Wasserbad erwärmt. Aus dem Filtrat wurde der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäuregas und darauf folgendes Erhitzen gefällt und abfiltriert.

Das inzwischen zu einer reichlichen Flüssigkeitsmenge gewordene Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingeengt und durch Schwefelsäure noch vorhandener Baryt quantitativ gefällt. Beim Eindampfen zur Trockene blieb ein brauner, syrupöser Rückstand, der auf Platin erhitzt, dichte, weiße Dämpfe entwickelte von einem Geruch, der für versengende Hornsubstanz z. B. typisch ist. Ein geringer alkalisch reagierender Rückstand zeigte die Anwesenheit von Alkalien an; es wurde das Abdampfprodukt in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, wieder scharf zur Trockene gedampft und der organische Anteil des Rückstandes in einem Kölbchen mit absolutem Alkohol unter Erhitzen am Rückflußkühler erschöpfend ausgezogen. Nach Verdunsten des Alkohols — im Exsikkator neben Natronkalk — hinterblieb eine dunkelbraune Masse ohne erkennbare Kristallform von nußölähnlichem Geruch. Eine Probe mit Silbernitrat versetzt, bewies Anwesenheit von Salzsäure.

Da nach Willstätter[1]) für die Pyrrolidin-$\alpha$-carbonsäure, wie für deren am Stickstoff methyliertes Derivat, die Hygrinsäure, das Kupfersalz besonders charakteristisch ist, wurde erwartet, daß auch die entsprechende N-Phenyl-$\alpha$-Pyrrolidincarbonsäure durch Bildung eines kristallinischen Kupfersalzes ausgezeichnet sei. Es wurde daher das in Wasser gelöste salzsaure Salz — mit frisch gefälltem, sorgfältig von Alkali

[1]) Ann. Chem. 326, 105.

befreiten Kupferoxyd versetzt — das Gemisch etwa 1 Stunde lang bei aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt und noch heiß vom unveränderten Kupferoxyd filtriert. Das leicht grün gefärbte Filtrat wurde erst auf dem Wasserbad etwas eingeengt und dann im Exsikkator über Schwefelsäure gestellt. Die Ausscheidung einer kristallinischen Kupferverbindung konnte nicht beobachtet werden. Die Voraussetzung, vom N-Phenyl-$\alpha$-Methylpyrrolidin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zur N-Phenyl-$\alpha$-Pyrrolidincarbonsäure zu gelangen, wurde durch diesen Versuch nicht bestätigt.

Die beschriebenen Versuche wurden unter der zu Dank verpflichtenden Führung meines Lehrers, des Herrn Prof. Lipp angestellt.

# Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

## Über Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe und Absorptionsspektrum bei Triphenylmethanfarbstoffen;

von

**Fritz Reitzenstein** und **Walther Schwerdt.**

Reitzenstein und Runge[1]) haben systematisch den Einfluß von Nitrogruppen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methyl- und Amidogruppen auf die Nuance von Triphenylmethanfarbstoffen geprüft.

Wir vervollständigten diese Untersuchungen und zogen außerdem noch die Chlor- und Sulfogruppe in den Kreis der Betrachtung. Zum weiteren Ausbau der Arbeit von Reitzenstein und Rothschild[2]) wurden von uns sodann die neu erhaltenen Leukoverbindungen mit Dinitrophenylpyridinchlorid kombiniert und durch die Zusammenkettung zweier Triphenylmethanreste durch den Glutaconaldehydrest die Verstärkung der Farbintensität einerseits und der Einfluß der Nitro-, Chlor- und Sulfogruppe andrerseits festgelegt.

Der chemischen Untersuchung der neugewonnenen Verbindungen gliederten wir ihre spektroskopische Untersuchung an.

Der Vorgang der Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit einem der erwähnten Toluidine läßt sich nach folgender Gleichung formulieren:

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$ +
CHOH

$-NH_2$ = $H_2O$
R. $CH_3$

1) Dies. Journ. [2] 71, 80. 2) Das. 73, 192.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$

\+ CH ,

$NH_2$

R — $CH_3$

unter Zugrundelegung der von Noelting[1]) gegebenen Deutung, wonach bei besetzter Parastellung im Amin die Amidogruppe in Orthostellung (Salzsäurekondensation) oder in Metastellung zum Fundamentalkohlenstoff tritt (Schwefelsäurekondensation).

Bezüglich des Ergebnisses der Nitrogruppen ist folgendes zu konstatieren gewesen, wobei unter A die Kondensationsprodukte verstanden werden sollen, welche Tetramethyldiamidobenzhydrol, während unter B diejenigen gemeint sind, welche Tetramethyldiamidoditolylhydrol als eine Komponente und die betreffenden Amine als andere enthalten.

A.

1. Bei orthoständiger Nitrogruppe wird der Ton von Dunkelgrün resp. Blau nach Hellgrün verschoben. Es findet also eine Schwächung der Farbe statt, was mit den Ergebnissen von Reitzenstein und Runge übereinstimmt.[2]) [Tab. II, 1, 2.]

2. Bei metaständiger Nitrogruppe erfährt der Farbstoff eine Verstärkung. [Tab. II, 3, 4.]

3. Farbstoffe mit paraständiger Nitrogruppe wurden schon von Reitzenstein und Runge[3]) beschrieben.

Die Wirkung, welche der Eintritt von Chlor in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoffatom in Farbstoffen der Malachitgrünreihe auf die tinktoriellen Eigenschaften derselben

[1]) Noelting, Ber. 22, 2580.

[2]) Der Dissertation von Walter Schwerdt (Würzburg 1907) sind mehrere Farbtafeln beigegeben, auf welche hier verwiesen sei. Die Angaben in eckiger Klammer beziehen sich auf diese Farbtafeln.

[3]) Dies. Journ. [2] 71, 80.

ausübt, wurde zuerst beim Setoglaucin und Setocyanin[1]) dargetan und in vielen anderen Fällen bestätigt.[2])

Ein weiteres treffliches Beispiel ist das Guineagrün B bezw. Nachtgrün 2 B[3]).

Das Chlor in Orthostellung zieht den Farbton auffallend stark nach Blau. Chlor in Parastellung liefert ein gelbstichiges Grün[4])

Ein zu einem orthoständigem Chlor hinzutretendes metaständiges scheint den Einfluß des Orthochloratoms nicht mehr besonders zu verstärken[5]).

Aug. Kaeswurm[6]) hat bereits darauf hingewiesen, daß der Einfluß substituierender Gruppen oder Atome in Triphenylmethanfarbstoffen weit mehr von ihrer relativen Stellung zum bindenden Methankohlenstoff, als ihrer chemischen Natur abhängig ist.

Verfolgen wir nunmehr den Einfluß des Chlors auf die Farbnuance der neugewonnenen Verbindungen.

1. Chlor in Orthostellung: das stumpfe Blau wird in ein reineres und intensiveres verwandelt. [Tab. I, 1, 2.]

2. Chlor in Metastellung verstärkt die Nuance und macht den Farbton klarer. [Tab. I, 3, 4, 5, 6.]

3. Chlor in Parastellung macht den Farbton ebenfalls tiefer und klarer. [Tab. I, 7, 8.]

Eine in das Malachitgrün in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoffatom eingeführte Sulfogruppe zieht ähnlich wie Chlor den Ton nach Blau.[7]) In Meta- und Parastellung dagegen ist kein besonderer Einfluß wahrzunehmen.[8])

Mit Toluolsulfosäuren hergestellte Farbstoffe der Malachit-

---

[1]) D. R. P. 94126. (Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IV, 189).

[2]) D. R. P. 90771. (Friedländer IV, 194). D. R. P. 88338 (Friedländer IV, 193). D. R. P. 25827 (Friedländer I, 42).

[3]) G. Schultz, Tabellar. Übersicht künstl. organ. Farbstoffe 1902, Nr. 409 u. 414.

[4]) Aug. Kaeswurm, Ber. 19, 742.

[5]) H. Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, III. Aufl., S. 140.

[6]) Aug. Kaesmann, Ber. 19, 742.

[7]) Friedländer IV, 213; Ber. 18, 2226.

[8]) D. R. P. Nr. 87176.

grünreihe sind technisch wertlos. Dagegen bewirkt eine Toluoldisulfosäure ein starkes Hinüberziehen des Tones nach Blau.[1])

Bezüglich der Sulfogruppe ergaben sich folgende Resultate:

1. In Orthostellung findet eine bedeutende Schwächung des Farbtons mit Hinüberziehen desselben nach Grün statt. [Tab. III, 1.]

2. In Metastellung ist ebenfalls eine Schwächung der Nuance zu erkennen. [Tab. III, 3.]

3. In Parastellung dagegen fällt eine bedeutende Kräftigung der Nuance auf. [Tab. III, 4.]

Die sulfurierten Farbstoffe stehen also auch hier, wie in vielen anderen Fällen, den ursprünglichen an Farbkraft nach.

B.

Sämtliche Farbbasen zeigen ein viel weniger ausgeprägtes Färbevermögen, als die mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (A) erzeugten.

Schon die Lösungen der Basen in Wasser zeigen eine nur schwach blaugrüne bezw. bräunliche Färbung, die dann wenig charakteristische Ausfärbungen geben. Diese Befunde stehen im Einklang mit denen von Reitzenstein und Runge.[2])

Der Einfluß, den in diesen Beispielen die Chlor-, Nitro- und Sulfogruppen ausüben, läßt sich wegen der schlechten Farbstoffeigenschaften der betreffenden Verbindungen nicht verfolgen.

---

Die Untersuchung des Einflusses, welchen Nitro-, Chlor- und Sulfogruppen auf die Nuance von einfachen Triphenylmethanfarbstoffen haben, dehnten wir nunmehr auf zwei solche durch den Glutaconaldehydrest (fünfgliedrige Kohlenstoffkette) verknüpfte Triphenylmethanfarbstoffe aus.

[1]) Friedländer VI, 260.
[2]) Dies. Journ. [2] 71, 89.

(X=Cl, $NO_2$, $SO_3H$)

Beim Versuch, die Leukobasen aus den Hydrolen und den Chlor-, Nitro-[1]) und Sulfotoluidinen mit Dinitrophenylpyridinchlorid zu kombinieren, ergab sich nur für die Chlortoluidine die Fähigkeit, Dianilide zu liefern.

Reitzenstein und Rothschild[2]) wiesen bereits darauf hin, daß die Verkuppelung zweier Triphenylmethanfarbstoffe durch eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette eine Verstärkung der Farbnuance im Gefolge hat.

Wir kamen zum gleichen Ergebnis. [Tab. Ib verglichen mit Tab. IV b.] Im Speziellen machte sich bei den neuhergestellten Körpern noch der Einfluß des Chlors in den verschiedenen Stellungen bemerklich, indem unverkennbar bei ortho-, meta- und paraständigem Chlor eine Vertiefung des Farbtons und eine klarere Nuance auftritt. [Tab. IV a und b.]

---

Die Verkuppelung zweier Triphenylmethankerne durch eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette brachte uns auf den Gedanken, zu untersuchen, wie die Intensität der Farblösung sich ändert, wenn die Kohlenstoffbrücke nur aus drei Kohlenstoffatomen besteht:

[1]) Nach einer Beobachtung von Zincke reagieren auch die drei Nitraniline nicht mit Dinitrophenylpyridinchlorid. Zincke, Ann. Chem. 330, 333.

[2]) Dies. Journ. [2] 73, 193.

grünreihe sind technisch wertlos. Dagegen bewirkt eine Toluoldisulfosäure ein starkes Hinüberziehen des Tones nach Blau.[1])

Bezüglich der Sulfogruppe ergaben sich folgende Resultate:

1. In Orthostellung findet eine bedeutende Schwächung des Farbtons mit Hinüberziehen desselben nach Grün statt. [Tab. III, 1.]

2. In Metastellung ist ebenfalls eine Schwächung der Nuance zu erkennen. [Tab. III, 3.]

3. In Parastellung dagegen fällt eine bedeutende Kräftigung der Nuance auf. [Tab. III, 4.]

Die sulfurierten Farbstoffe stehen also auch hier, wie in vielen anderen Fällen, den ursprünglichen an Farbkraft nach.

B.

Sämtliche Farbbasen zeigen ein viel weniger ausgeprägtes Färbevermögen, als die mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (A) erzeugten.

Schon die Lösungen der Basen in Wasser zeigen eine nur schwach blaugrüne bezw. bräunliche Färbung, die dann wenig charakteristische Ausfärbungen geben. Diese Befunde stehen im Einklang mit denen von Reitzenstein und Runge.[2])

Der Einfluß, den in diesen Beispielen die Chlor-, Nitro- und Sulfogruppen ausüben, läßt sich wegen der schlechten Farbstoffeigenschaften der betreffenden Verbindungen nicht verfolgen.

---

Die Untersuchung des Einflusses, welchen Nitro-, Chlor- und Sulfogruppen auf die Nuance von einfachen Triphenylmethanfarbstoffen haben, dehnten wir nunmehr auf zwei solche durch den Glutaconaldehydrest (fünfgliedrige Kohlenstoffkette) verknüpfte Triphenylmethanfarbstoffe aus.

---

[1]) Friedländer VI, 260.

[2]) Dies. Journ. [2] 71, 89.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$ — $(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$

$CH_3$ — $CH_3$

X— —N=CH—CH=CH—CH=CH—N— —X

H Cl — H

($X=Cl$, $NO_2$, $SO_3H$)

Beim Versuch, die Leukobasen aus den Hydrolen und den Chlor-, Nitro-[1]) und Sulfotoluidinen mit Dinitrophenylpyridinchlorid zu kombinieren, ergab sich nur für die Chlortoluidine die Fähigkeit, Dianilide zu liefern.

Reitzenstein und Rothschild[2]) wiesen bereits darauf hin, daß die Verkuppelung zweier Triphenylmethanfarbstoffe durch eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette eine Verstärkung der Farbnuance im Gefolge hat.

Wir kamen zum gleichen Ergebnis. [Tab. Ib verglichen mit Tab. IV b.] Im Speziellen machte sich bei den neuhergestellten Körpern noch der Einfluß des Chlors in den verschiedenen Stellungen bemerklich, indem unverkennbar bei ortho-, meta- und paraständigem Chlor eine Vertiefung des Farbtons und eine klarere Nuance auftritt. [Tab. IV a und b.]

Die Verkuppelung zweier Triphenylmethankerne durch eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette brachte uns auf den Gedanken, zu untersuchen, wie die Intensität der Farblösung sich ändert, wenn die Kohlenstoffbrücke nur aus drei Kohlenstoffatomen besteht:

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$ — $(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$

CH — CH

$CH_3$— —$CH_3$

—N=CH—CH=CH—CH=CH—N—

H Cl — H

[1]) Nach einer Beobachtung von Zincke reagieren auch die drei Nitraniline nicht mit Dinitrophenylpyridinchlorid. Zincke, Ann. Chem. 330, 333.

[2]) Dies. Journ. [2] 73, 193.

$(CH_3)_2N$ ... $N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$ ... $N(CH_3)_2$

$CH_3$ — ... — N = CH — CH = CH — N — ... — $CH_3$

H Cl H

Realisiert werden konnte dieser Gedanke in Hinsicht auf eine von Claisen[1]) angegebene Reaktion, nach welcher durch Einwirkung von Anilin auf Propargylaldehyd das Dianilid des $\beta$-Oxy-Acroleïns erhalten wurde.

| | |
|---|---|
| CH—OH | CH—NH.$C_6H_5$ |
| CH | CH |
| CHO | CH=N.$C_6H_5$ |
| $\beta$-Oxy-Acroleïn. | |

Nachdem Herr Geheimrat Prof. Dr. Claisen so liebenswürdig war, sein Einverständnis zu erklären, wofür wir auch an dieser Stelle nochmals bestens danken, untersuchten wir, ob sich die Reaktion auch auf Leukobasen[2]) ausdehnen lasse. Dies ist in der Tat der Fall; wir gelangten so zu Verbindungen, deren Entstehung sich folgendermaßen formulieren läßt:

$(CH_3)_2N$— ... —$N(CH_3)_2$

$CH_3$— ... —$NH_2$ + CH≡C—CH($OC_2H_5$)$_2$ +

H Cl

$(CH_3)_2N$— ... —$N(CH_3)_2$

=

—$CH_3$

$H_2N$—

H Cl

[1]) Claisen, Ber. 36, 3667.

[2]) Die Herren Breuning und Bönitsch sind zur Zeit mit der weiteren Verfolgung dieser Reaktion auf Leukobasen beschäftigt. R.

$(CH_3)_2N-C_6H_4$ $C_6H_4-N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N-C_6H_4$ $C_6H_4-N(CH_3)_2$

CH CH

$CH_3-C_6H_3-N{=}CH-CH{=}CH-N-C_6H_3-CH_3$

H Cl H

$+ 2C_2H_5OH + HCl.$

Die Ausfärbung auf tannierte Baumwolle liefert ein Zeisiggrün. Der die fünfgliedrige Kette auszeichnende blaue Ton ist vollständig zu Verlust gegangen. [Tab. VII, 2, 3.]

---

Die Beobachtungen von Absorptionsspektren verschiedener Farbstofflösungen sind zahlreich. Jedoch wurden sie mit Spektroskopen ohne Meßvorrichtung durchgeführt, resp. als solche wurde eine willkürliche Skala angewandt; auch blieb oft die Konzentration der Lösung bezw. die Dicke der beobachteten Schicht unberücksichtigt, wodurch viele Arbeiten an Bedeutung verloren.

Erst H. Krüss hat zur Bezeichnung der Absorptionsspektren die Wellenlängen des Lichtes und ein sogenanntes Dunkelheitsmaximum der Absorptionsstreifen eingeführt, welche unter Mitberücksichtigung der sogenannten Grenzverdünnung ein exaktes Messen gestatten.

In konzentrierten Lösungen nämlich sieht man gewöhnlich nur einen starken Absorptionsstreifen, welcher sich je nach der Konzentration der Lösung oft fast über das ganze Spektrum ausdehnt. Verdünnt man nun allmählich, so nimmt in demselben Maße die Absorption ab und gestaltet sich zu einem oder mehreren ausgeprägten Absorptionsstreifen.

In konzentrierten Lösungen fließen natürlich, wenn das Absorptionsspektrum aus mehreren Streifen besteht, die Absorptionsstreifen zu einem starken, breiten Streif zusammen. Solche Spektra haben gar keine Bedeutung, weil sie keinen Schluß über die Form und richtige Lage der Streifen gestatten. Um sich ein wahres Bild von dem Spektrum des betreffenden Farbstoffes zu machen, muß man allmählich so

## Experimenteller Teil.

### Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metanitroparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

#### $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-nitro-$3_3$-amido-$6_3$-methyltriphenylmethan.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden unter Kühlung in ca. 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Hierauf wurden 1,52 g Metanitroparatoluidin hinzugefügt und das Gemisch 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Kondensation, d. h. wenn kein Hydrol mehr nachweisbar war, wurde das überschüssige Toluidin, nach dem Alkalischmachen mit Natronlauge, im Dampfstrom abgetrieben, angesäuert, einige Zeit mit Tierkohle gekocht und das Filtrat in der Kälte mit Natriumacetat gefällt. Die Leukobase fiel als grünes Pulver aus. Zur Reinigung wurde wiederholt in Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat gefällt. Schließlich wurde der Körper aus Toluolligroin umkristallisiert. Schmelzp. 208°.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$

CH

$CH_3$— —$NO_2$

—$NH_2$

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

### Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metanitroparatoluidin in Salzsäure.

#### $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-amido-$3_3$-nitro-$5_3$-methyltriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in verdünnter Salzsäure (0,95 g) gelöst, 1,52 g Metanitroparatoluidin zugegeben und 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde mit Natronlauge übersättigt, im Dampfstrom übergetrieben, die zurück-

bleibende Base in Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und mit Ammoniak gefällt. Es wurde ein gelblicher Körper erhalten. Das Produkt fällt bedeutend schöner aus, wenn man die Fällung unter Schütteln in kleinen Portionen bewerkstelligt; bei letzterem Verfahren resultiert ein reingelber Körper. Auf dem Filter, auf Ton und im Exsikkator nahm er indessen beim Versuch, ihn zu trocknen, schmierige Beschaffenheit an, bezw. es trat teilweise Verharzung ein. Bei einem Ansatz gelang es, durch Äther einen violetten Körper zu isolieren, doch blieben alle weiteren Versuche, letztere Verbindung wieder zu gewinnen, erfolglos. Die Kondensation in alkoholisch-salzsaurer Lösung führte zu keinem besseren Resultat.

Der Verlauf der Kondensation ist auch kein quantitativer. Der größte Teil des angewandten Nitrotoluidins (Schmelzp. 116 °) wurde zurückgewonnen.

Bei einem weiteren Ansatz wurde das Kondensationsprodukt, um ein Verharzen zu vermeiden, in viel Wasser gegossen (nach dem Entfernen des Toluidins), mit Ammoniak gefällt und ohne Druck filtriert. Aber auch hier trat nach kurzer Zeit Verharzung ein.

$(CH_3)_2N-$ ... $N(CH_3)_2$; CH; $-NH_2$; $CH_3-$; $-NO_2$

Durch Oxydation der Leukobase in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein blauer Farbstoff erhalten.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metanitroparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-nitro-$3_3$-amido-$6_3$-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation beanspruchte mehrere Tage. Die Weiterbehandlung schließt sich an die bei Tetramethyldiamido-

benzhydrol und Metanitroparatoluidin gegebene an. Die als bräunliches Pulver gefällte Leukobase wurde durch Umlösen gereinigt.

$(CH_3)_2N$ — — $N(CH_3)_2$

$CH_3$ $CH_3$

CH

$CH_3$ — $NO_2$

$NH_2$

Durch Oxydation entstand ein grüner Farbstoff.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metanitroparatoluidin in Salzsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-amido-$3_3$-nitro-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Nach 8 Stunden war die Kondensation beendet. Nach dem Übertreiben und Kochen der salzsauren Lösung mit Tierkohle wurde mit Ammoniak gefällt, und die Leukobase so als gelbes Pulver erhalten, das an der Luft beim Abfiltrieren grün wurde und dabei harzige Beschaffenheit annahm. Die zähflüssige grüne Masse konnte nicht in kristallinischer Form erhalten werden.

$(CH_3)_2N$ — — $N(CH_3)_2$

$CH_3$ $CH_3$

CH

— $NH_2$

$CH_3$ — $NO_2$

Durch Oxydation mit Chloranil entstand ein blauer Farbstoff, der tannierte Baumwolle mit dieser Farbe anfärbte.

Kombination der eben beschriebenen vier Leukobasen mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

In allen Fällen verlief der Versuch, eine Kondensation herbeizuführen, resultatlos.

Ebenso verliefen diejenigen Versuche negativ, die darauf ausgingen, die Kondensationsprodukte aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und:

1. Paranitroorthotoluidin in Salzsäure,
2. Paranitroorthotoluidin in Schwefelsäure,
3. Orthonitroparatoluidin in Schwefelsäure

mit Dinitrophenylpyridinchlorid zu verkuppeln. Auch die Versuche mit den übrigen Nitroleukobasen führten zu keinem anderen Ergebnis.

### Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paranitrometatoluidin in Schwefelsäure.

#### $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-nitro-$3_3$-amido-$5_3$methyltriphenylmethan.

Die Kondensation war nach dreitägigem Erwärmen beendet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Leukobase in der Kälte mit Ammoniak gefällt und aus Toluolligroin (Siedep. 50°—80°) umkristallisiert. Auf diese Weise gereinigt, stellte die Substanz ein weißgraues Pulver dar.

$(CH_3)_2N$— ... —$N(CH_3)_2$
CH
—$NO_2$
$CH_3$— ... —$NH_2$

0,1353 g Substanz ergaben 16,0 ccm N bei 16,7° und 759 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{28}N_4O_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 13,85 | 13,70 %. |

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

### Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paranitrometatoluidin in Salzsäure.

#### $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-methyl-$4_3$-amido-$5_3$-nitrotriphenylmethan.

Das Reaktionsgemisch (2,7 g Hydrol in 0,95 g 40 prozentiger Salzsäure gelöst und 1,52 g Paranitrometatoluidin) wurde

bis zum Verschwinden des Hydrols auf dem Wasserbade erwärmt, was ca. 4 Wochen in Anspruch nahm. Die Base wurde durch Natriumacetat als grünlicher Körper gefällt, nachdem sie vorher in salzsaurer Lösung mit Tierkohle gekocht war. Aus Toluolligroin ließ sie sich umkristallisieren und stellte dann ein mattgrünes Pulver dar.

0,1750 g Substanz ergaben 21,8 ccm N bei 17° und 747 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{28}N_4O_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 13,86 | 13,88 %. |

Durch Oxydation entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle blau anfärbte.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Paranitrometatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-nitro-$3_3$-amido-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation erforderte achttägiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Durch Fällen mit Natriumacetat wurde ein bräunlicher Niederschlag gewonnen, der durch Lösen in Toluol und Fällen mit Gasolin rein erhalten wurde.

Bei der Oxydation entstand eine sehr schwach grüne Lösung, die tannierte Baumwolle mit dieser schwach hellgrünen Nuance anfärbte.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Paranitrometatoluidin in Salzsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-methyl-$4_3$-amido-$5_3$-nitrotriphenylmethan.

Die Kondensation mit den berechneten Mengen an Ausgangsmaterial war nach zwölftägigem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Das Kondensationsprodukt wurde in Wasser gegossen, in einer Kältemischung abgekühlt und von festen Nebenprodukten abfiltriert. Hierauf wurde vorsichtig mit Soda, die sich am geeignetsten erwies, in geringem Überschuß die Base gefällt. Auf diese Weise wurde dieselbe als braunes Pulver erhalten, das nach dem Trocknen mehrmals mit Petroläther ausgekocht und bei 60° getrocknet wurde.

Durch Oxydation wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

### Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$3_3$-amido-$5_3$-chlor-$6_3$-methyltriphenylmethan.

Zur Beendigung der Kondensation war ein sechstägiges Erwärmen bei Wasserbadtemperatur nötig. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und unter Eiskühlung die Fällung der Leukobase mit Natriumacetat vorgenommen.

Aus Toluol und Ligroin (Siedep. 50°—80°) umkristallisiert, resultierte ein bräunliches Pulver.

$(CH_3)_2N$— — —$N(CH_3)_2$

CH

$CH_3$— Cl— $NH_2$

I. 0,1683 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 19° und 748 mm Druck.
II. 0,1889 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 16° und 738 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{28}N_3Cl$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| N | 10,68 | 10,53 | 10,37 %. |

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand eine Farblösung, welche tannierte Baumwolle grün färbte.

## Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Salzsäure.

### $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-amido-$4_3$-chlor-$5_3$-methyltriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in Salzsäure eingetragen, die 0,95 g (40%) in ca. 30 ccm Wasser enthielt und das Ganze bis zum Verschwinden des Hydrols auf dem Wasserbade erwärmt. Dies war nach Ablauf von acht Tagen der Fall. Aus der salzsauren Lösung wurde mittelst Natriumacetat die Leukobase als hellgrauer Körper gefällt, der an der Luft bald grüne Färbung annahm. Im trocknen Zustand präsentierte er sich als olivgrünes Pulver. Zur weiteren Reinigung wurde in folgender Weise verfahren. Es wurde in wäßriger schwefliger Säure gelöst und mit essigsaurem Natrium gefällt. Das sogewonnene hellgraue Pulver, das durch oberflächliche Oxydation blaßgrau wurde, ließ sich dann aus Äthylalkohol umkristallisieren. Schmelzp. 100° (unscharf).

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$
CH
$NH_2$
$CH_3$
Cl

0,0825 g Substanz gaben 8,8 ccm N bei 16° und 738 mm Druck.
0,1251 g Substanz gaben 0,3352 g $CO_2$ und 0,0815 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{24}H_{28}N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 73,28 | 73,07 % |
| H | 7,12 | 7,23 „ |
| N | 10,68 | 10,64 „. |

Durch Oxydation wurde ein Farbstoff erhalten, der tannierte Baumwolle dunkelblau färbte.

## Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure.

### $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-$3_3$-amido-$5_3$-chlor-$6_3$-methyltriphenylmethan.

2,9 g Tolylhydrol wurden in ca. 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und nach Zugabe von 1,4 g des Toluidins vier Wochen lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde von Verunreinigungen bezw. festen Nebenprodukten abfiltriert und mit Ammoniak gefällt. Nach längerem Stehen entstand ein brauner Niederschlag, der durch mehrmaliges Lösen in Salzsäure und Eisessig, Kochen mit Tierkohle und Fällen rein erhalten wurde.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$
$CH_3$ CH $CH_3$
$CH_3$
Cl — $NH_2$

0,1126 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 19° und 740 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{26}H_{32}N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,97 | 9,73 %. |

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung wurde ein Farbstoff erhalten, der tannierte Baumwolle mattgrün färbte.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Salzsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-amido-$4_3$-chlor-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Nach 17tägigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser verdünnt und die Base mit Soda als klebrige braune Masse gefällt. Alle angewandten Versuche zu einer weiteren Reinigung schlugen fehl.

Durch Oxydation der Leukobase in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde eine mattgrüne Farblösung erhalten.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

In benzolalkolischer Lösung wurden 2 g der Leukobase mit der berechneten Menge Dinitrophenylpyridinchlorid (0,71 g) in Reaktion gebracht. Nach Zugabe des Dinitrophenylpyridinchlorids trat sogleich Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Es wurde nun noch kurze Zeit gekocht, sodann Benzol und Alkohol abgedampft. Der rote Rückstand bestand im Wesentlichen aus einem Dianilid und Dinitranilin laut folgender Gleichung:

$(CH_3)_2N$— $N(CH_3)_2$ $Cl—N{\equiv}C_6H_5$
CH $—NO_2$
2 + =
$CH_3$— $NO_2$
Cl— $—NH_2$

$(CH_3)_2N$— $N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$ $N(CH_3)_2$
CH CH
$CH_3$— $—CH_3$
Cl— —N=CH CH—NH— —Cl
CH CH H Cl
CH
$NH_2$
+ $NO_2$ .
$NO_2$

Obiges Dianilid ist in Schwefelkohlenstoff löslich, während Dinitranilin darin unlöslich ist. Der rote Rückstand wurde daher mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und das Extraktionsmittel verdampft. Der Rückstand vom Schwefelkohlenstoff wurde mit Alkohol aufgenommen und nach dem Filtrieren mit Wasser verdünnt. Nach längerem Stehen setzte sich das zur Beurteilung der eingetretenen Reaktion wichtige Dinitranilin ab, das nach der Umkristallisation den Schmelzp. 182° zeigte. Die Leukobase selbst ließ sich aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren. Durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Natronlauge konnte sie rein als freie Base erhalten werden. Das reine salzsaure Dianilid stellt ein schön kristallinisches rotes Pulver vor.

I. 0,1208 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 22° und 749 mm Druck.
II. 0,1284 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 15,5° und 735 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{53}H_{64}N_8Cl_2O$: (freie Base) | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| N | 9,90 | 10,16 | 10,05 %. |

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine dunkelgrüne Farblösung, die tannierte Baumwolle mit dieser Farbe anfärbte.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthochlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Interessant ist die Tatsache, daß die einfachen Chlortoluidine und zum Teil die Leukobasen schon in der Kälte beim trockenen Zusammenbringen reagierten, indem aus den beiden weißen Komponenten ein rotes Reaktionsprodukt entstand. Die Reaktion wurde selbstverständlich stets, trotz dieser Tatsache, unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels bewirkt; in diesem Falle wurde eine äthyl-amylalkoholische Lösung angewandt. Die eingetretene Reaktion machte sich durch die Farbenveränderung der Flüssigkeit bemerklich. Es wurde dann noch 10 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten und erkalten lassen.

Alsbald schied sich eine geringe Menge eines violettschimmernden Körpers ab; das Filtrat wurde zur Trockne verdampft und auf diese Weise eine zähe, grüne Masse erhalten. Der grüne Rückstand, der aus der neuen Leukobase und Dinitranilin besteht, wurde mit Schwefelkohlenstoff, in welchem Dinitranilin unlöslich ist, extrahiert, und letzteres nach seiner Isolierung und Reinigung durch den Schmelzp. 182° identifiziert. Der Rückstand vom Schwefelkohlenstoff-Auszug wurde mit Äthylalkohol aufgenommen und mit wäßriger Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit orangefarben wurde; nach längerem Stehen schieden sich orangefarbene Kristalle ab.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$ — CH — $N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}HN$ — H Cl — $CH_3$ — Cl — $(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$ — CH — $CH_3$ — Cl

0,1652 g Substanz gaben 14 ccm N bei 19° und 759 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{53}H_{59}N_6Cl_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,51 | 9,72 %. |

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle dunkelblau färbte.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in Benzol gelöst und hierzu eine alkoholische Lösung von 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid gegeben. Das Ganze wurde $^1/_4$ Stunde lang im Sieden erhalten und darauf das Lösungsmittel verdampft.

Da das Dianilid in Schwefelkohlenstoff löslich war, wurde mit diesem Mittel aufgenommen und nach dem Verjagen desselben die Base als roter Rückstand erhalten. Derselbe wurde in salzsäurehaltigem Methylalkohol gelöst und nach dem Filtrieren mit Natronlauge als freie Base gefällt. Diese Verbindung stellte einen gelborangefarbenen Körper vor.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$
$CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$
CH CH
$CH_3$— —$CH_3$
Cl— —N=CH—CH=CH—CH=CH—N(H)(H)(Cl)— —Cl

0,1865 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 17° und 747 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{58}H_{64}N_6Cl_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,39 | 9,53 %. |

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine Farblösung, die tannierte Baumwolle grün färbte.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthochlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Da keine kristallinische Leukobase (siehe oben), sondern nur ein harziges Produkt zu erzielen war, konnte die Reaktion mit Dinitrophenylpyridinchlorid nur qualitativ ausgeführt werden. Ein wohlcharakterisiertes Dianilid wurde nicht isoliert.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung wurde ein bläulicher Farbstoff gebildet.

### Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Parachlormetatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-chlor-$3_3$-amido-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Die Reaktion war nach 14 Tagen beendet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Ammoniak abgestumpft. Die Ausfällung der Base wurde mit Natriumacetat vorgenommen. Die Base schied sich als hellgrauer Körper ab, der in Alkohol, Äther und Ligroin schwer löslich ist. Beim Reinigen wurde mit Vorteil davon Gebrauch gemacht, indem er mit diesen Mitteln ausgekocht, sehr an Reinheit gewann. Durch Lösen in Toluol und teilweises Verdunstenlassen des Lösungsmittels wurde die Base ganz rein erhalten.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$

CH

—Cl

$CH_3$— —$NH_2$

0,1314 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 21° und 753 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{28}N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 10,68 | 10,63 %. |

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung wurde eine Farblösung erzeugt, welche tannierte Baumwolle blau färbte.

## Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Parachlormetatoluidin in Salzsäure.

### $4_1.4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-methyl-$4_3$-amido-$5_3$-chlortriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in 0,95 g Salzsäure gelöst und mit 1,41 g Parachlormetatoluidin versetzt. Nach achttägigem Erwärmen auf 100° wurde mit Wasser verdünnt, abfiltriert und unter Eiskühlung mit Natriumacetat die Leukobase als hellgraues Pulver gefällt. Sie ließ sich aus Toluolligroin (Siedep. 50°) umkristallisieren und stellte so ein braunes Pulver vor. Die Ausbeute war indessen sehr gering. Schön kristallinisch wurde die Base erhalten durch Lösen in Toluol und Verdunstenlassen des Lösungsmittels. Schmelzp. 177°. Graublaues Pulver.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$

CH

—$CH_3$

Cl—

$NH_2$

0,1312 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 19° und 750 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{28}N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 10,68 | 10,81 %. |

In alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil oxydiert, entsteht ein blauer Farbstoff.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlormetatoluidin in Schwefelsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-chlor-$3_3$-amido-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation erforderte 14 Tage. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde in der Kälte mit Natriumacetat gefällt. Das Fällungsprodukt sah grau aus, wurde aber beim Stehen schwärzlich und behielt diese Farbe auch nach mehrmaligem Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und darauf folgendem Fällen.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$
$CH_3$ $CH_3$
CH
—Cl
$CH_3$— —$NH_2$

Tannierte Baumwolle wurde von der oxydierten Lösung nur bräunlich angefärbt.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlormetatoluidin in Salzsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-methyl-$4_3$-amido-$5_3$-chlortriphenylmethan.

Auch hier waren 14 Tage zur Beendigung der Kondensation erforderlich. Durch Fällen in der Kälte konnte die Base nur teerartig erhalten werden. Durch mehrmaliges Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und abermaliges Fällen wurde sie in besserer Form erhalten. Hier, wie in anderen Beispielen, erwies sich ein Lösen in kalter, wäßriger schwefliger Säure und nachheriges Ausfällen als ein gutes Mittel, die gewünschte Verbindung rein zu erhalten.

0,1342 g Substanz gaben 12,05 ccm N bei 20° und 750 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{26}H_{32}N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,97 | 10,09 %. |

Durch Oxydation entstand ein mattgrüner Farbstoff.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlormetatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden mit 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid in alkoholisch-benzolischer Lösung einige Zeit in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde filtriert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und dieser verdampft. Die hinterbleibende bräunliche, klebrige Masse, die im Wesentlichen aus dem neuen Dianilid bestand, wurde durch Aufnehmen in Methylalkohol und Fällen mit verdünnter Natronlauge in reiner Form als freie Base gewonnen. Die Base fiel als schön rotes Pulver aus. Es wurde getrocknet und dann durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von anhaftender Natronlauge befreit. Nach dem abermaligen Trocknen stellte die Verbindung ein orangerotes Pulver dar. Es sintert bei 75° und schmilzt bei 110°.

0,1420 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 16° und 761 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{53}H_{59}N_6Cl_2.OH$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,90 | 10,37 %. |

Bei der Oxydation wurde ein Farbstoff erhalten, der tannierte Baumwolle dunkelblau färbte.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlormetatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in Benzol gelöst und mit 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol versetzt. Geschah dies in der Wärme, so trat sofort Reaktion ein, die durch $^1/_4$stündiges Kochen vervollständigt wurde.

Da das neue Dianilid in Schwefelkohlenstoff löslich war, wurde mit ihm aufgenommen und der Rückstand so lange ausgezogen, bis das Extraktionsmittel farblos blieb.

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Teil, der größtenteils aus Dinitranilin bestand, verunreinigt durch gefärbte Körper, wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt; nach längerem Stehen schied sich Dinitranilin ab. Schmelzp. 182°.

Die Leukobase stellte nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs einen roten, glasigen Rückstand dar, aus welchem die freie Base durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und Fällen mit verdünnter Natronlauge gewonnen wurde. Sie sintert bei 95° und schmilzt bei 105° (unscharf).

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$

CH CH

$CH_3$— —Cl —$CH_3$ Cl—

N=CH—CH=CH—CH=CH—HN

H Cl

0,1154 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 21° und 748 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{53}H_{59}N_6Cl_2.OH$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,90 | 10,28 %. |

Tannierte Baumwolle wurde von der oxydierten Lösung dunkelblau angefärbt.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlormetatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die berechneten Mengen der Komponenten wurden zur Einwirkung gebracht. Eine deutliche Farbenänderung konnte nicht beobachtet werden. Der bräunliche Rückstand löste sich fast vollständig in Schwefelkohlenstoff. Dinitranilin konnte nicht nachgewiesen werden. Durch Oxydation entstand nur eine schwach braune Lösung.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlormetatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in Benzol gelöst und hierzu 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol gegeben. Nach kurzem Sieden war die Reaktion zu Ende. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel abgedampft, wobei ein roter Rückstand hinterblieb. Derselbe wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, filtriert, und die Lösung wieder abgedampft. Das reine Dianilid stellt ein rötlich-braunes Pulver dar, das bei 85° sintert.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$

$CH_3$ CH $CH_3$ $CH_3$ CH $CH_3$

$CH_3$ — Cl Cl — $CH_3$

N=CH—CH=CH—CH=CH—H—N

H Cl

0,1620 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 21° und 748 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{57}H_{68}N_6Cl_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,29 | 9,40 %. |

Durch Oxydation entstand eine schwachgrüne Lösung.

### Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Metachlorparatoluidin in Salzsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-amido-$3_3$-chlor-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Nach 8 Tagen wurde die saure Lösung mit Tierkohle und etwas Zinkstaub gekocht und nach dem Filtrieren mit essigsaurem Natron in der Kälte gefällt. Die Base fiel klebrig aus und konnte durch Umlösen nicht anders erhalten werden. Dagegen ließ sie sich gut aus Alkohol umkristallisieren, in welchem sie sich mit rotvioletter Farbe löst. Der Körper sintert bei 95° und schmilzt bei 105°.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$
CH
—$NH_2$
$CH_3$— —Cl

0,1233 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 15° und 744 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{28}N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 10,68 | 10,89 %. |

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung wurde eine blaue Farblösung erzeugt.

### Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Metachlorparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

$4_1$ $4_2$-Tetramethyldiamido-$3_3$-amido-$4_3$-chlor-$6_3$-methyltriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 1,41 g Metachlorparatoluidin zugefügt. Nach achttägigem Erwärmen bei Wasserbadtemperatur wurde die starksaure Lösung mit Ammoniak abgestumpft und schließlich mit essigsaurem Natrium gefällt. Die Leukobase fiel als blaß blaues Pulver aus. Durch Lösen in absolutem Alkohol und längeres Stehenlassen, bezw. Reiben an den Glaswänden, ließ sie sich analysenrein erhalten in Form eines blaugrauen Pulvers vom Schmelzp. 170°.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$
CH
$CH_3$ — $NH_2$
Cl

0,2855 g Substanz gaben 22,5 ccm N bei 16° und 742 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{28}N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 10,68 | 10,77 %. |

Durch Oxydation wurde eine blaugrüne Farbstofflösung erhalten, die tannierte Baumwolle grün anfärbte.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metachlorparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$3_3$-amido-$4_3$-chlor-$6_3$-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation war nach zwei Wochen beendet. Die Base wurde mit Ammoniak gefällt, dann nochmals mit Eisessig und Tierkohle behandelt.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$
$CH_3$ $CH_3$
CH
$CH_3$ — $NH_2$
Cl

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand nur eine bräunliche Lösung.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metachlorparatoluidin in Salzsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-amido-$3_3$-chlor-$5_3$-methyltriphenylmethan.

In die Lösung von 2,9 g Tolylhydrol in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure wurden 1,4 g obigen Toluidins eingetragen und das Ganze acht Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Es wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Tierkohle gekocht.

Die Fällung der Base wurde mit Ammoniak vorgenommen. Beim Absaugen, sowie beim Stehen an der Luft wurde sie teerartig.

Am besten gelang es noch, sie in annehmbarer Form zu erhalten, durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und etwas Zinkstaub, und darauf folgende fraktionierte Fällung mit Soda.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$
$CH_3$ $CH_3$
CH
$NH_2$
$CH_3$ — Cl

Die Base sieht bräunlichgelb aus und liefert bei der Oxydation eine schwach blaue Farbstofflösung.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metachlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Komponenten wurden in alkoholisch-benzolischer Lösung zusammengegeben und am Rückflußkühler bis zum Eintritt einer deutlichen Farbenänderung gekocht. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, filtriert, und die Lösung wieder verdampft. Als Rückstand blieb ein rötlicher Körper.

Fein zerrieben konnte er durch längeres Kochen zum größten Teil in Methylalkohol gelöst werden und kristallisierte daraus in gelblichen Flocken. Schmelzp. 175°. Die freie Base wurde durch Fällen der salzsauren Lösung mittelst Kalilauge gewonnen.

0,0846 g Substanz gaben 7,3 ccm N bei 16° und 761 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{53}H_{59}N_{8}Cl_{3}.OH$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,90 | 10,07 %. |

Die Leukobase wurde in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil oxydiert. Die Farblösung färbte tannierte Baumwolle dunkelgrün.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metachlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Reaktion wurde in einer Lösung von absolutem Alkohol und Toluol bewerkstelligt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene bräunlichrote Rückstand wurde in der schon erwähnten Weise mit Schwefelkohlenstoff behandelt, und nach dem Verjagen desselben in Alkohol gelöst und mittelst Natronlauge die Base gefällt.

0,1145 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 17° und 745 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{53}H_{59}N_6Cl_2.OH$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,90 | 10,13 %. |

Die Farblösung färbte tannierte Baumwolle blau.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Metachlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g obiger Base wurden in Alkohol und Toluol gelöst und mit einer alkoholischen Dinitrophenylpyridinlösung versetzt. Das entstandene braune Kondensationsprodukt wurde, wie in den anderen Fällen, mit Schwefelkohlenstoff behandelt, und zuletzt durch Toluol-Ligroin gereinigt.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$— $N(CH_3)_2$

$CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$

CH CH

$CH_3$— H —$CH_3$

—N=CH—CH=CH—CH=CH—N—

Cl H Cl Cl

Durch Oxydation wurde eine schwach grünn Farblösung erhalten.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Metachlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Behandlung vollzog sich wie im vorhergehenden Fall. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs resultierte die Base als braunroter Körper, der nach dem Reinigen als gelbrote Substanz erhalten wurde. Sie sintert bei 65° und schmilzt bei 95°.

0,1220 g Substanz gaben 10 ccm N bei 15° und 744 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{57}H_{67}N_6Cl_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,93 | 9,39 %. |

Durch Oxydation in alkolisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein blauer Farbstoff gebildet.

## Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Parachlororthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

### $4_1$, $4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-methyl-$3_3$-amido-$5_3$-chlortriphenylmethan.

Die Kondensation beansprucht bis zu ihrer Beendigung 14tägiges Erwärmen bei Wasserbadtemperatur. Aus der schwefelsauren Lösung wurde die Leukobase in Form eines bläulichen Pulvers erhalten, das sich aus Alkohol umkristallisieren ließ. Schmelzp. 154°.

0,0990 g Substanz gaben 9,2 ccm N bei 17° und 737 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{28}N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 10,68 | 10,44 %. |

Durch Oxydation entsteht eine blaue Farbstofflösung.

### Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Parachlororthotoluidin in Salzsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-chlor-$4_3$-amido-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation ist in zwei Tagen beendet. Aus der von geringen Mengen fester Produkte abfiltrierten und gekühlten Lösung wurde die Base mittelst Natriumacetat als weißer Niederschlag gefällt, der beim Abfiltrieren blaßblaue Farbe annahm. Die Base ließ sich gut aus Toluol umkristallisieren. Schmelzp. 210°.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$
CH
—Cl
$CH_3$—
$NH_2$

0,1387 g Substanz gaben 12,9 ccm N bei 21° und 753 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{28}N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 10,68 | 10,48 %. |

Durch Oxydation mittelst Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand eine Farblösung, die tannierte Baumwolle blau mit einem Stich ins Rötliche anfärbte.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlororthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-methyl-$3_3$-amido-$5_3$-chlortriphenylmethan.

Der Versuch war nach zwei Wochen beendet. Die neue Verbindung stellte nach der Isolierung ein bräunliches Pulver dar, das aus Toluol-Ligroin umkristallisiert wurde.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$
$CH_3$ $CH_3$
CH
$-CH_3$
Cl— $-NH_2$

Durch Oxydation in der üblichen Weise entstand eine schwachgrüne Farbstofflösung.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlororthotoluidin in Salzsäure.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-$2_3$-chlor-$4_3$-amido-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Nach einigen Tagen war die Kondensation beendet. Durch Natriumacetat entstand ein brauner Niederschlag, der jedoch stets harzig ausfiel. Es gelang schließlich, ihn analysenrein zu erhalten, indem in äußerst verdünnter alkoholisch-wäßriger Lösung mittelst Natriumacetat gefällt wurde. Die Fällung bestand aus hellgrauen Flocken; durch längeres Stehenlassen resultierte ein kristallinisches bräunliches Pulver.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$
$CH_3$ $CH_3$
CH
—Cl
$CH_3$—
$NH_2$

0,0921 g Substanz gaben 8,0 ccm N bei 16° und 758 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{26}H_{32}N_3Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,97 | 10,10 %. |

Bei der Oxydation mit Chloranil wurde eine mattgrüne Farbstofflösung gebildet.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlororthotoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die berechneten Mengen Leukobase und Dinitrophenylpyridinchlorid wurden iu absolut alkoholisch-benzolischer Lösung zur Reaktion gebracht, die durch kurzes Kochen vervollständigt wurde. In Schwefelkohlenstoff löste sich die Base mit intensiv roter Farbe. Nach dem Verdampfen desselben hinterblieb das Dianilid als roter Rückstand, aus welchem nach dem Umlösen und Reinigen mittelst Kalilauge die freie Base gewonnen wurde. Sie sintert bei 75° und schmilzt bei 105°.

0,1211 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 20° und 752 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{53}H_{59}N_6Cl_2.OH$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,90 | 10,10 %. |

Durch Oxydation enstand ein blauer Farbstoff.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlororthotoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in absolutem Alkohol und wasserfreiem Benzol gelöst und die berechnete Menge Dinitrophenylpyridinchlorid zugegeben. Beim Erwärmen trat augenblicklich Reaktion ein, die sich durch Farbenumschlag der blauen Lösung in Rot kennzeichnete. Es wurde nunmehr noch $^1/_4$ Stunde unter Rückfluß gekocht und dann das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und die Lösung verdunsten lassen. Der hinterbleibende rote Rückstand wurde in absolutem

Alkohol gelöst und mittelst Kalilauge die freie Base erzeugt. Schmelzp. 184°.

0,1103 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 22° und 748 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{53}H_{59}N_6Cl_2.OH$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,90 | 10,22 %. |

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine tiefblaue Farbstofflösung, die tannierte Baumwolle dunkelblau anfärbte.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlororthotoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Reaktion wurde mit den berechneten Mengen obiger Komponenten während 20 Minuten zu Ende geführt und das neue Kuppelungsprodukt in der bereits beschriebenen Weise in Gestalt der freien Base als braungelbes Pulver isoliert.

0,1426 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 20° und 750 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{57}H_{67}N_8Cl_2.OH$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,10 | 9,34 %. |

Durch Oxydation wurde eine schwach grüne Farblösung erzeugt.

### Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlororthotoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Versuchsanordnung entsprach der in früheren Beispielen gegebenen. Es entstand ein rötlichbraunes Pulver.

$(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$
$CH_3$ CH $CH_3$ $CH_3$ CH $CH_3$
—Cl Cl—
$CH_3$— —$CH_3$
N=CH—CH=CH—CH=CH—N—H
H Cl

0,1311 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 17° und 787 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{57}H_{67}N_8Cl_2.OH$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,10 | 9,38 %. |

Die Leukobase wurde zum Farbstoff oxydiert, der tannierte Baumwolle schwach blau färbte.

### Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parasulfoorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-methyl-$3_3$-amido-$5_3$-sulfotriphenylmethan.

Bei Wasserbadtemperatur verlief die Kondensation resultatlos. Erst durch Erhitzen im Ölbad auf 150° gelang es, das Hydrol in Reaktion zu bringen.

Durch vorsichtiges Abstumpfen mit Natriumacetat wurde nach längerem Stehen die im Überschuß zugesetzte Sulfosäure zurückgewonnen.

Die Leukobase selbst wurde mit Ammoniak unter Eiskühlung als grauer Niederschlag gefällt. Aus Toluol-Gasolin konnte er rein erhalten werden. Schmelzp. 70°.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$
CH
—$CH_3$
$SO_3H$— —$NH_2$

0,0904 g Substanz gaben 7,9 ccm N bei 21° und 753 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{29}N_3SO_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,56 | 9,84 %. |

Bei der Oxydation wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

## Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Parasulfoorthotoluidin in Salzsäure.

### $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-sulfo-$4_3$-amido-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation benötigte 14 Tage zur Beendigung. Die Leukobase ließ sich am besten mit konzentriertem Ammoniak als mattgrünes Pulver fällen. Wegen der Löslichkeit der Sulfosäuren muß die Fällung in möglichst konzentrierter Lösung vorgenommen werden. In den gewöhnlichen Mitteln ist die Sulfosäure schwer löslich; sie wurde durch Behandeln mit indifferenten Lösungsmitteln gereinigt. Schmelzp. 210°.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$
CH
—$SO_3H$
$CH_3$—
$NH_2$

0,1509 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 12° und 748 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{29}N_3SO_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,56 | 9,44 %. |

Bei der Oxydation mit Chloranil wurde eine blaugrüne Farbstofflösung erhalten.

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parasulfoorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-methyl-$3_3$-amido-$5_3$-sulfotriphenylmethan.

Nach 14tägiger Einwirkung wurde die Leukobase mittelst Ammoniak als brauner Niederschlag gewonnen. Aus Alkohol umkristallisiert stellte der neue Körper ein hellbraunes Pulver dar.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$
$CH_3$ $CH_3$
CH
—$CH_3$
$SO_3H$— —$NH_2$

0,0716 g Substanz gaben 5,8 ccm N bei 17° und 737 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{26}H_{33}N_3SO_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,99 | 9,10 %. |

### Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parasulfoorthotoluidin in Salzsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3$-sulfo-$4_3$-amido-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Die berechneten Mengen Hydrol und Toluidin wurden acht Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Base wurde mit Ammoniak als grauer Niederschlag gefällt, zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht und zuletzt aus Benzol-Ligroin umkristallisiert.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$
$CH_3$ $CH$ $CH_3$
—$SO_3H$
$CH_3$—
$NH_2$

0,1126 g Substanz gaben 9,1 ccm N bei 17° und 751 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{26}H_{33}N_3SO_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,99 | 9,26 %. |

## Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthosulfoparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$3_3$-amido-$5_3$-sulfo-$6_3$-methyltriphenylmethan.

Einige Wochen waren zur Beendigung der Kondensation erforderlich. Die Leukobase wurde unter Kühlung mittelst Ammoniak als grauweißer Niederschlag gefällt und mit Toluol-Ligroin weiter gereinigt.

$(CH_3)_2N$— $N(CH_3)_2$
$CH$
$CH_3$—
$SO_3H$— —$NH_2$

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine grüne Farbstofflösung.

## Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthosulfoparatoluidin in Salzsäure.

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_3$-amido-$4_3$-sulfo-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Nach einigen Wochen wurde unter Kühlung mit Natriumacetat gefällt. Die Base sintert bei 130°.

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$
CH
$NH_2$
$CH_3$—
$SO_3H$

0,1172 g Substanz gaben 10,06 ccm N bei 20° und 748 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{24}H_{29}N_3SO_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,56 | 9,66 %. |

Die Farbstofflösung färbte tannierte Baumwolle blau.

## Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthosulfoparatoluidin in Schwefelsäure.

### $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-$3_3$-amido-$5_3$-sulfo-$6_3$-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation beanspruchte zwei Wochen. Die Base wurde mit Ammoniak als braunes Pulver gefällt und mit Toluol-Ligroin weiter gereinigt. Schmelzp. bei 140° (unscharf).

$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$
$CH_3$ $CH_3$
CH
$CH_3$—
$SO_3H$— —$NH_2$

Durch Oxydation mit Chloranil wurde eine grünliche Lösung erzielt.

## Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthosulfoparatoluidin in Salzsäure.

### $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-$2_3$-amido-$4_3$-sulfo-$5_3$-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation war nach drei Tagen beendet. Aus der salzsauren Lösung, welche geringe Mengen fester Neben-

produkte enthielt, von denen abfiltriert wurde, wurde unter Eiskühlung mittelst Ammoniak die Base als hellgraues Pulver gefällt. Dieselbe wurde aus Toluol-Gasolin umkristallisiert; sie schmilzt über 220°.

$(CH_3)_2N$— ⬡ ⬡ —$N(CH_3)_2$

$CH_3$ CH $CH_3$

—$NH_2$

$CH_3$—

$SO_3H$

0,1326 g Substanz gaben 10,3 ccm N bei 20,5° und 748 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{26}H_{33}N_3SO_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,99 | 8,72 %. |

---

Einwirkuug von Propargyldiacetal auf $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$3_3$-amido-$6_3$-methyltriphenylmethan.

Der Zweck dieses Versuches war, analog den Dianiliden aus Dinitrophenylpyridinchlorid und Leukobasen obiger Konstitution, die eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette enthalten, eine solche von nur drei Kohlenstoffatomen herzustellen und die Farbnuance dieser Verbindung mit der entsprechenden aus fünf Kohlenstoffatomen zu vergleichen, sowie auch ihre spektroskopische Untersuchung gegenüber zu stellen.

Es wurden 10 g Leukobase (aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in konzentrierter Schwefelsäure) mit der berechneten Menge Propargylacetal (0,8 g) und 3,9 g (38prozent.) Salzsäure in wäßriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Als Kriterium für die Beendigung der Reaktion wurde das Verschwinden bezw. bedeutende Nachlassen des charakteristischen Diacetalgeruches angesehen. Die Komponenten wurden einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Reaktion beendet war. Nach längerem Stehen schied sich ein gelbgrüner Körper ab, das salzsaure Salz der gewünschten Base.

Aus dem Filtrat konnten mittelst Ammoniak noch beträchtliche Mengen der freien Base erhalten werden.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin, mittelschwer in Wasser und verdünnter Salzsäure. Durch Umkristallisieren aus sehr wenig absolutem Alkohol wurde er rein erhalten. Er sintert bei 140° und schmilzt bei 170°.

$(CH_3)_2-N$ ... $N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N-$ ... $N(CH_3)_2$
CH CH
$CH_3-$ ... $-CH_3$
H
—N=CH—CH=CH—N—
H Cl

0,1021 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 22° und 746 mm Druck.
0,1136 g Substanz gaben 0,3304 g $CO_2$ und 0,0792 g $H_2O$.
0,2017 g Substanz gaben 0,0852 g AgCl.

| | Berechnet für $C_{51}H_{59}N_6.OH$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 79,26 | 79,32 °/₀ |
| H | 7,64 | 7,74 „ |
| N | 10,88 | 10,88 „ . |

| | Berechnet für $C_{51}H_{59}N_6Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl | 4,43 | 4,38 °/₀. |

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand ein Farbstoff, der tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle grasgrün färbte.

## Spektroskopische Untersuchungen.

Die spektroskopische Untersuchung der Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit den einzelnen Toluidinen ergab für $\lambda$ die Werte:

[1]) Siehe beigegebene Kurventabelle.

Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und

I. Chlortoluidine.

[Tab. I b 1] **Parachlormetatoluidin kondensiert in $H_2SO_4$ $\lambda = 614{,}50$**
[ „ „ 2] **Parachlororthotoluidin „ „ HCl $\lambda = 617{,}50$**
[ „ „ 3] **Orthochlorparatoluidin „ „ $H_2SO_4$ $\lambda = 632{,}15$**
[ „ „ 4] **Metachlorparatoluidin „ „ HCl $\lambda = 594{,}60$**
[ „ „ 5] **Parachlormetatoluidin „ „ HCl $\lambda = 611{,}50$**
[ „ „ 6] **Parachlororthotoluidin „ „ $H_2SO_4$ $\lambda = 617{,}64$**
[ „ „ 7] **Orthochlorparatoluidin „ „ HCl $\lambda = 618{,}40$**
[ „ „ 8] **Metachlorparatoluidin „ „ $H_2SO_4$ $\lambda = 620{,}38$**

II. Nitrotoluidine.

[Tab. II b 1] **Metanitroparatoluidin kondensiert in $H_2SO_4$ $\lambda = 617{,}50$**
[ „ „ 2] **Paranitroparatoluidin „ „ $H_2SO_4$ $\lambda = 661{,}36$**
[ „ „ 3] **Metanitroparatoluidin „ „ HCl $\lambda = 595{,}38$**
[ „ „ 4] **Paranitrometatoluidin „ „ HCl $\lambda = 602{,}14$**

III. Sulfotoluidine.

[Tab. III b 1] **Parasulfoorthotoluidin kondensiert in HCl $\lambda = 617{,}20$**
[ „ „ 2] **Parasulfoorthotoluidin „ „ $H_2SO_4$ $\lambda = 632{,}50$**
[ „ „ 3] **Orthosulfoparatoluidin „ „ $H_2SO_4$ $\lambda = 632{,}15$**
[ „ „ 4] **Orthosulfoparatoluidin „ „ HCl $\lambda = 590{,}75$**

Für die Dianilide, welche aus Dinitrophenylpyridinchlorid und der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol nebst:

[Tab. IV b 1] **Parachlormetatoluidin kondensiert in $H_2SO_4$ $\lambda = 620{,}70$**
[ „ „ 2] **Parachlororthotoluidin „ „ HCl $\lambda = 514{,}20$**
[ „ „ 3] **Orthochlorparatoluidin „ „ $H_2SO_4$ $\lambda = 639{,}50$**
[ „ „ 4] **Metachlorparatoluidin „ „ HCl $\lambda = 605{,}50$**
[ „ „ 5] **Parachlormetatoluidin „ „ HCl $\lambda = 612{,}10$**
[ „ „ 6] **Parachlororthotoluidin „ „ $H_2SO_4$ $\lambda = 514{,}20$**
[ „ „ 7] **Orthochlorparatoluidin „ „ HCl $\lambda = 655{,}60$**
[ „ „ 8] **Metachlorparatoluidin „ „ $H_2SO_4$ $\lambda = 640{,}20$**

gewonnen sind, ergaben sich obige Werte.

Das Dianilid mit dreigliedriger Kohlenstoffkette ergab für $\lambda = 625{,}18$. [Tab. VII 2.]

---

## Zusammenfassung.

I. In einfachen Triphenylmethanfarbstoffen, deren eine Komponente

A) Tetramethyldiamidobenzhydrol ist, übt die

1. Nitrogruppe bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Amido- und Methylgruppe folgenden Einfluß aus:

a) in Orthostellung findet Schwächung der Farbe statt.
b) in Metastellung wird der Farbton verstärkt.

2. Chlor
   a) in Orthostellung: die Farbe wird reiner und intensiver,
   b) in Metastellung: es findet Verstärkung der Nuance statt,
   c) in Parastellung: der Farbton wird tiefer und klarer.

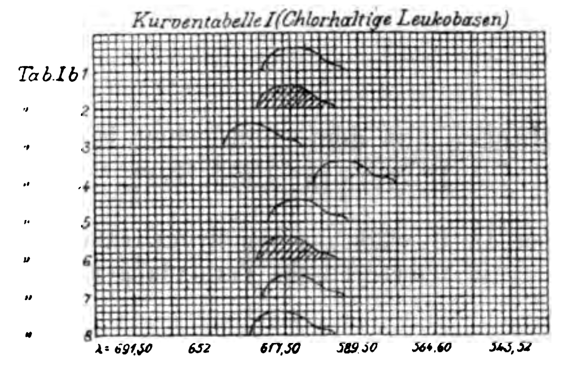
3. die Sulfogruppe:
   a) in Orthostellung: Schwächung des Farbtons mit Hinüberziehen nach Grün,
   b) in Metastellung: es tritt Schwächung der Nuance ein und der Farbton verliert an Klarheit,
   c) in Parastellung: Verstärkung des Farbtones.

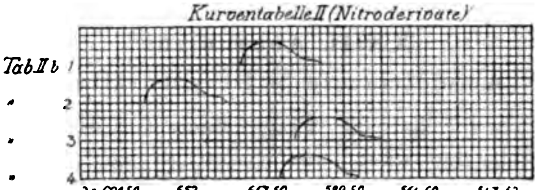
B) Bei den mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol erzeugten Farbstoffen ist eine deutliche Schwächung des Farbtones zu erkennen, während gegenüber den unmethylierten Verbindungen ein Einfluß der Nitro-, Chlor- oder Sulfogruppe selbst wegen der schwachen Farbeigenschaften nicht mehr verfolgbar ist.

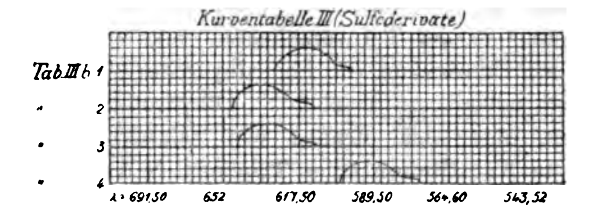
II. Werden zwei Moleküle der vorstehenden Verbindungen durch eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette verknüpft, so tritt im Ganzen eine Verstärkung der Nuance gegen die einfachen Verbindungen ein; vergleicht man sie mit den zugehörigen Grundkörpern ohne Chlor, so ist ebenfalls eine Verstärkung des Tones wahrnehmbar.

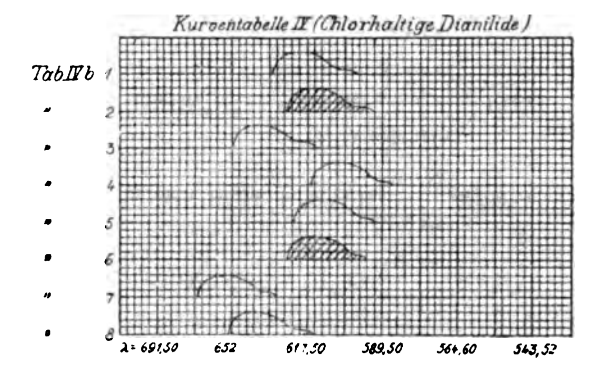
III. Verbindet man zwei Moleküle durch eine dreigliedrige Kohlenstoffkette, so verschwindet die blaue Nuance vollständig und es resultiert ein hellgrüner Farbton.

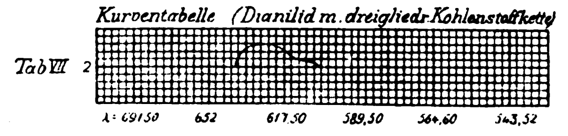
IV. Die Untersuchung sämtlicher Absorptionsspektren legte die Identität von vier Verbindungen nahe.


Kurventabelle I (Chlorhaltige Leukobasen)
Tab. I b 1
2
3
4
5
6
7
8
λ = 691,50
652
617,50
589,50
564,60
543,52


Kurventabelle II (Nitroderivate)
Tab II b 1
2
3
4
λ = 691,50
652
617,50
589,50
564,60
543,52


Kurventabelle III (Sulfoderivate)
Tab III b 1
2
3
4
λ = 691,50
652
617,50
589,50
564,60
543,52


Kurventabelle IV (Chlorhaltige Dianilide)
Tab IV b 1
2
3
4
5
6
7
8
λ = 691,50
652
617,50
589,50
564,60
543,52


Kurventabelle (Dianilid m. dreigliedr. Kohlenstoffkette)
Tab VII 2
λ = 691,50
652
617,50
589,50
564,60
543,52

# Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

## 69. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen;

von

**R. Stollé.**

### XXIII. Abhandlung: N-Amidotriazole (s-Dihydrotetrazine).

C. Bülow[1]) hat die Frage nach der Konstitution der s-Dihydrotetrazine wieder ins Rollen gebracht, ohne, wie ich gezeigt zu haben glaube[2]), den eindeutigen Beweis für ihre Konstitution als Amidotriazole erbracht zu haben. Solche scheinen aber in der Tat vorzuliegen, zum wenigsten kommt dem bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzhydrazidchlorid[3]) neben dem Triphenyl-v-Dihydrotetrazin und auch aus diesem unter dem Einfluß von Salzsäure entstehenden Produkt die Konstitution eines Triphenyl-N-Amidotriazols zu.

$$C_6H_5C\left\langle\begin{array}{c}N-N\\ Cl\quad Cl\end{array}\right\rangle CC_6H_5 + 3\,C_6H_5NH.NH_2 =$$

$$C_6H_5C\left\langle\begin{array}{c}N\text{———}N\\ \\ NH-N-C_6H_5\end{array}\right\rangle CC_6H_5 + 2\,C_6H_5NHNH_2HCl.$$

$$C_6H_5C\left\langle\begin{array}{c}N-N\\ Cl\quad Cl\end{array}\right\rangle CC_6H_5 + 3\,C_6H_5NHNH_2 =$$

$$C_6H_5C\left\langle\begin{array}{c}N-N\\ N\end{array}\right\rangle CC_6H_5 + 2\,C_6H_5NHNH_2HCl.$$
$$\qquad\quad\begin{array}{c}|\\ NHC_6H_5\end{array}$$

---

1) Ber. **39**, 2618, 3372, 4106 (1906).
2) Dies. Journ. [2] **75**, 94 (1907).
3) Dies. Journ. [2] **73**, 297 (1906).

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N{-}{-}N \diagdown\\ \diagdown NH{-}NC_6H_5 \diagup\end{matrix}CC_6H_5 \xrightarrow{HCl} C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N{-}N \diagdown\\ \diagdown\ N\ \diagup\end{matrix}CC_6H_5.\quad (N{-}N<^{H}_{C_6H_5})$$

Der durch Acetylierung aus Triphenyl-N-Amidotriazol entstehende Körper:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N{-}N \diagdown\\ \diagdown\ N\ \diagup\end{matrix}CC_6H_5\ (N{-}N<^{H}_{C_6H_5}) + (CH_3CO)_2O =$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N{-}N \diagdown\\ \diagdown\ N\ \diagup\end{matrix}CC_6H_5\ (N{-}N<^{COCH_3}_{C_6H_5}) + CH_3COOH,$$

ist identisch mit dem Kondensationsprodukt aus $\alpha$-Acetylphenylhydrazin und Dibenzhydrazidchlorid:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N{-}N \diagdown\\ \diagdown Cl\ \ Cl \diagup\end{matrix}CC_6H_5 + NH_2{-}N<^{COCH_3}_{C_6H_5} = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N{-}N \diagdown\\ \diagdown\ N\ \diagup\end{matrix}CC_6H_5\ (N{-}N<^{COCH_3}_{C_6H_5}) + 2HCl,$$

was unter Zugrundelegung der s-Dihydrotetrazinformel ausgeschlossen wäre.

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N\ .\ N{-}C_6H_5\\ \diagdown NH{-}N \diagup\end{matrix}CC_6H_5 + (CH_3CO)_2O =$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N\ .\ N{-}C_6H_5\\ \diagdown N{-}N \diagup\end{matrix}CC_6H_5 + CH_3COOH.\quad (N{-}COCH_3)$$

Die nach den beiden Methoden dargestellten Acetylderivate liefern bei der Verseifung das gleiche Triphenylamidotriazol.

Triphenyl-v-Dihydrotetrazin liefert ein von Acetyltriphenylamidotriazol verschiedenes Acetylderivat.

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N{-}{-}N \diagdown\\ \diagdown NH.N.C_6H_5 \diagup\end{matrix}CC_6H_5 + (CH_3CO)_2O =$$

$$C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}N-N\\ \overset{CH_3CO}{N}-N.C_6H_5\end{matrix}\right\rangle CC_6H_5 + CH_3COOH.$$

Daß etwa im Verlauf der Einwirkung von Dibenzhydrazidchlorid auf $\alpha$-Acetylphenylhydrazin dieses letztere eine Umlagerung erlitten oder sich intermediär Phenylhydrazin gebildet haben sollte, ist kaum anzunehmen, denn $\alpha$-Acetylphenylhydrazin ist in Benzollösung bei der angewandten Temperatur beständig.

Es war zunächst beabsichtigt worden, den Beweis in etwas anderer Art zu führen.

Das aus Di-p-brombenzhydrazidchlorid und unsymm. Methylphenylhydrazin gewonnene Methylphenyldibromphenylamidotriazol

$$BrC_6H_4C\left\langle\begin{matrix}N-N\\ Cl\quad Cl\end{matrix}\right\rangle CC_6H_4Br + \begin{matrix}NH_2\\ |\\ N\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\right.\end{matrix} =$$

$$BrC_6H_4C\left\langle\begin{matrix}N.N\\ N\\ |\\ N\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\rangle CC_6H_4Br + 2\,HCl,$$

mußte, wenn es gelang, die Methylgruppe abzuspalten, Phenylamidodibromphenyltriazol

$$BrC_6H_4C\left\langle\begin{matrix}N-N\\ N\\ |\\ N\left\langle\begin{matrix}H\\ C_6H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\rangle CC_6H_4Br$$

liefern, dessen Identität oder Nichtidentität mit dem vermeintlichen Phenyldibromphenyl-s-dihydrotetrazin dann für dessen Konstitution entscheidend gewesen wäre. Bei Versuchen, die Methylgruppe abzuspalten, wurde aber stets unter Abspaltung des Restes

$$N\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\right.$$

Dibromphenyltriazol

$$BrC_6H_4C\left\langle\begin{matrix}N-N\\ NH\end{matrix}\right\rangle CC_6H_4Br$$

erhalten. Andrerseits ist bislang die Methylierung des aus Dibenzhydrazidchlorid und Phenylhydrazin erhaltenen Triphenylamidotriazols nicht geglückt. Es wurde nur das Jodmethylat

$$C_6H_5C\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{N-N}{N}\rangle CC_6H_5CH_3J \quad (N-NHC_6H_5)$$

erhalten, doch sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Der Beweis, daß auch die am Stickstoff nicht substituierten s-Dihydrotetrazine Amidotriazole sind, was ja nun außerordentlich wahrscheinlich, wird sich etwas schwerer erbringen lassen. Ich habe schon vor längerer Zeit mit Herrn Weindel[1]) versucht, durch Kondensation von m-Nitrobenzolhydrazin mit Di-p-brombenzhydrazidchlorid einen Amidotriazolabkömmling zu erhalten. Die Aldehydhydrazine sind zu diesen Versuchen aber wenig geeignet, da sie zu leicht in Aldazine unter Abspaltung von Hydrazin übergehen und man die Produkte erhält, die bei Einwirkung von Hydrazin auf Dihydrazidchloride entstehen. Zwei andere Wege scheinen mir zunächst vorgezeichnet. Gelingt es, durch erschöpfende Alkylierung der durch Umlagerung der v-Dihydrotetrazine entstehenden Produkte Körper zu erhalten, die identisch sind mit den Derivaten, die sich bei Einwirkung der entsprechenden unsymm. Dialkylhydrazine auf Dihydrazidchloride ergeben, so dürfte auch hier der Beweis für die Amidotriazolstruktur erbracht sein. Dann bin ich mit Versuchen beschäftigt, unsymm. Diacidylhydrazine aus Tri- oder Tetraacidylhydrazinen nach dem Verfahren zu gewinnen, welches Widmann[2]) zu der Darstellung des $\alpha$-Acetylphenylhydrazins angewandt hat. Wenn unsymm. Diacidylhydrazine

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{RCO}{RCO}\rangle N.NH_2$$

auf diese Weise zugänglich sind, so würden sich durch Kondensation derselben mit Dihydrazidchloriden wohl Amidotriazolabkömmlinge gewinnen lassen, die dann die nötigen An-

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 7 (1906).
[2]) Ber. 27, 2964 (1894).

haltspunkte zur Konstitutionsbestimmung der auf andere Weise gewonnenen Produkte gewähren würden.

Faßt man nun schon vorweg allgemein die s- oder Isodihydrotetrazine als Amidotriazole auf,

$$RC\Big\langle{}^{N-N}_{\;\;N\;\;}\Big\rangle CR, \quad N{-}NH_2$$

so erklärt sich der schwach basische Charakter, der Pinner[1]) auffiel, vielleicht dadurch, daß ein den sek. unsymm. Säurehydraziden entsprechendes Produkt vorliegt. Diese sind nun, wie erwähnt, noch nicht bekannt, aber schon die primären Säurehydrazide haben ja viel von den basischen Eigenschaften des Hydrazins eingebüßt. Andrerseits scheint unsymm. Diphenylhydrazin zwar stärker basisch zu sein wie Diphenylamin, aber auch die wäßrige Lösung von salzsaurem Diphenylhydrazin trübt sich beim Erwärmen durch Abscheidung von freier Base.

Ebenso scheint die Amidogruppe durch die am benachbarten Stickstoffatom stehenden Säurereste

$$RC\Big\langle{}^{N-N}_{\;\;N\;\;}\Big\rangle CR \quad N{-}NH_2$$

in ihrer Reaktionsfähigkeit beeinträchtigt zu sein. N-Amidotriazol

$$CH\Big\langle{}^{N-N}_{\;\;N\;\;}\Big\rangle CH, \quad N{-}NH_2$$

Dimethyl-N-amidotriazol

$$CH_3C\Big\langle{}^{N-N}_{\;\;N\;\;}\Big\rangle CCH_3 \quad N{-}NH_2$$

und Diphenyl-N-amidotriazol

$$C_6H_5C\Big\langle{}^{N-N}_{\;\;N\;\;}\Big\rangle CC_6H_5 \quad N{-}NH_2$$

---

[1]) Ann. Chem. 297, 238 (1897).

reduzieren Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht, während z. B. Piperazyldihydrazin[1]) alle Eigenschaften der unsymm. Hydrazine zeigt und aus Fehlingscher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung beim Kochen Kupferoxydul bezw. metallisches Silber abscheidet. Auch ist es bislang nicht gelungen, Amidotriazole zu den entsprechenden Tetrazonen zu oxydieren. Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich ja im Verhalten der sekundären Säureamide und der sekundären Amine. Letztere liefern mit salpetriger Säure Nitrosoderivate, erstere nicht; das gleiche gilt für ringförmige Aminoabkömmlinge. Piperazin liefert Dinitrosopiperazin

$$NO.N\begin{matrix} \diagup CH_2.CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2.CH_2 \diagup \end{matrix}N.NO,$$

während es bislang nicht gelungen ist, ein Pyrrodiazol

$$RC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup N-N \diagdown\!\!\!\diagdown \\ \diagdown \; NH \; \diagup \end{matrix}CR$$

in das entsprechende Nitrosoderivat überzuführen.

Busch[2]) hat nachgewiesen, daß dem Diphenylurazin und dem Phenylurazin die Konstitution eines 1-Phenyl-4-anilidourazols bezw. 1-Phenyl-4-aminourazols

$$\begin{matrix} C_6H_5N & \text{——} & NH \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown\diagup & \\ & N.NHC_6H_5 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5N & \text{——} & NH \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown\diagup & \\ & N.NH_2 & \end{matrix}$$

zukommt, und gibt dann auch dem von Curtius[3]) entdeckten Diharnstoff die Formel eines Amidourazols

$$\begin{matrix} NH & \text{——} & NH \\ | & & | \\ CO & & CO, \\ & \diagdown\diagup & \\ & N.NH_2 & \end{matrix}$$

so daß die Benzylidenverbindung entsprechend

$$\begin{matrix} NH & \text{——} & NH \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown\diagup & \\ & N.N{=}CHC_6H_5 & \end{matrix}$$

---

[1]) Ber. 24, 3246 (1891).
[2]) Ber. 34, 2311 (1901) u. Chem. Centralbl. 1901, I, 983.
[3]) Ber. 27, 2684 (1894) u. Dies. Journ. [2] 52, 482 (1895).

zu schreiben ist. Ich habe, um zwischen dieser und der bislang von mir für wahrscheinlich gehaltenen Formel[1])

$$HOC\begin{matrix} N - N \\ C_6H_5CH \\ N - N \end{matrix}COH$$

entscheiden zu können, vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Mampel[2]) Benzylidendiharnstoff auf seine Überführbarkeit in eine Azoverbindung untersucht und feststellen können, daß die Silberverbindung desselben beim Behandeln mit Jod eine intensiv gefärbte Azoverbindung

$$\begin{matrix} N-CO \\ \| \\ N-CO \end{matrix}\!\!>N.N{=}CHC_6H_5$$

liefert, deren eingehende Untersuchung allerdings noch aussteht. Die Ansicht Busch's dürfte aber damit ihre Bestätigung gefunden haben.

Purgotti und Viganò[3]) geben an, daß Diharnstoff (Paraurazin) sich mit Ketonen je nach deren Natur mit einem oder mit zwei Molekülen derselben, sich dagegen nur mit einem Molekül eines Aldehyds kondensieren und beschreiben die Kondensationsprodukte von je zwei Molekülen Benzophenon und Acetophenon mit je einem Molekül Diharnstoff, denen sie die Formeln

$$(C_6H_5)_2C\!<\!\begin{matrix} & CO & \\ N & & N \\ | & & | \\ N & & N \\ & CO & \end{matrix}\!>\!C(C_6H_5)_2 \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} & CO & \\ N & & N \\ | & & | \\ N & & N \\ & CO & \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

geben. Dies würde gegen die Auffassung des Diharnstoffs als Amidourazol sprechen. Nun ist mir aber eine eigentümliche Übereinstimmung (bis auf die Analysenzahlen) zwischen dem Dibenzophenonparaurazin und dem Bisdiphenylazimethylen[4]), dem Diacetophenonparaurazin und dem Bismethylphenylazimethylen[5]) aufgefallen (s. prakt. Teil). Die Körper sind offen-

---

[1]) Ber. 39, 827 (1906).

[2]) Mampel, Dissert., Heidelberg 1907.

[3]) Gazz. chim. 31, II, 558 (1901).

[4]) Curtius u. Rauterberg, dies. Journ. [2] 44, 198 (1891).

[5]) Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 168 (1891).

bar identisch, so daß also ein Kondensationsprodukt von zwei Molekülen eines Ketons mit einem Molekül Diharnstoff bislang nicht bekannt geworden, damit auch für die Erörterung der Konstitution des Diharnstoffs nicht in Rechnung zu ziehen ist.

Busch[1]) hat des weiteren festgestellt, daß Methenylcarbohydrazid[2]) unter der Einwirkung salpetriger Säure in 3-Oxy-1-2-4-triazol übergeht, behält aber für dasselbe noch die alte Formel

```
NH—N═CH
|       |
CO—NH—NH
```

bei. Diese dürfte dann durch die eines 3-Oxy-4-Amido-1-2-3-triazols zu ersetzen sein:

```
    N——N
    ‖  ‖
  HOC  CH
    \  /
     N      .
     |
    NH₂
```

Dasselbe liefert in der Tat ein Benzaldehydkondensationsprodukt vom Schmelzp. 178°.

Die Formel des von Purgotti und Viganò[3]) dargestellten Dithioparaurazins

```
   /NH NH\
CS<       >CS
   \NH NH/
```

dürfte gleichfalls in die eines N-Amidodithiourazols

```
NH . NH             N——N
|    |              ‖  ‖
CS   CS    bezw.  HSC  CSH
  \  /               \ /
  N.NH₂             N.NH₂
```

abzuändern sein und dem Benzaldehydderivat die Konstitution

```
NH.CS\
|     >N.N═CHC₆H₅
NH.CS/
```

zukommen.

Entsprechendes gilt dann wohl endlich für das Guanazin Pellizzaris[4]), dem die Konstitution eines N-Amidodiiminourazols bezw. eines N-Amidodiamidotriazols

---

[1]) Centralbl. 1901, I, 987.

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 475.

[3]) Gazz. chim. 31, (II) 563 (1901).

[4]) Gazz. chim. 35, I, 309 (1995).

$$HN{=}C\overset{NH\,.\,NH}{\diagdown N.NH_2 \diagup}C{=}NH \quad \text{bezw.} \quad H_2NC\overset{N{-}N}{\diagdown N.NH_2 \diagup}CNH_2$$

zukommen dürfte.

---

## Praktischer Teil.

### Dibenzhydrazidchlorid[1])

$$C_6H_5C\overset{N{-}N}{\underset{Cl\ \ Cl}{}}CC_6H_5$$

wurde durch Erwärmen von Dibenzhydrazid mit der vierfachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid auf etwa 140° gewonnen. Das Reaktionsprodukt wurde mit viel Äther und zur Zersetzung des überschüssigen Phosphorpentachlorids unter Kühlung mit Eis versetzt. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und dann durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff von Diphenylfurodiazol, dessen Bildung sich anscheinend nicht vermeiden läßt, befreit.[2]) Die von dem ausgeschiedenen salzsauren Diphenylfurodiazol getrennte ätherische Lösung wird eingeengt und so fast reines Dibenzhydrazidchlorid gewonnen. Nur die zuletzt ausfallenden Anteile müssen durch nochmalige Kristallisation gereinigt werden.

### Acetylphenylamidodiphenylpyrrodiazol,

$$C_6H_5C\overset{N{-}N}{\underset{N}{}}CC_6H_5, \quad N{-}N{<}^{COCH_3}_{C_6H_5}$$

1. Aus Phenylamidodiphenylpyrrodiazol und Essigsäureanhydrid.

1 g des ersteren wurde mit 30 g Essigsäureanhydrid und 5 g entwässertem Natriumacetat acht Stunden lang am Rück-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 288 (1906).

[2]) Ich habe schon vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Herrn Kaiser festgestellt, daß Furodiazole und Thiodiazole basische Eigenschaften zeigen. Es wird demnächst darüber ausführlicher berichtet werden.

flußkühler gekocht, Wasser und kohlensaures Natron zugegeben, die Ausscheidung abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Kleine glänzende Prismen, löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Schmelzp. 180°. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

0,1831 g Substanz gaben 25,4 ccm N bei 16° und 739 mm Druck.
0,208 g Substanz gaben 0,5704 g $CO_2$ und 0,0954 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{22}H_{18}ON_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 74,57 | 74,77 % |
| H | 5,06 | 5,09 „ |
| N | 15,82 | 15,64 „. |

Eine Probe der Acetylverbindung wurde in Alkohol gelöst, mit wäßriger Sodalösung versetzt und 20 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Ausscheidung wurde abgesaugt und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 263° und die Eigenschaften des Phenylamidophenylpyrrodiazols.

2. Aus Dibenzhydrazidchlorid und α-Acetylphenylhydrazin.[1])

1 g α-Acetylphenylhydrazin und 1,8 g Dibenzhydrazidchlorid in 20 ccm Benzol wurden unter Zugabe von 3 g Pyridin acht Stunden lang im Rohr auf 120°—130° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich geringer Druck. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Äther behandelt. Der ungelöst bleibende Anteil wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert. Die so, wenn auch in schlechter Ausbeute, gewonnenen farblosen Kristalle schmolzen bei 180° und zeigten auch in den Eigenschaften volle Übereinstimmung mit dem aus Phenylamidodiphenylpyrrodiazol gewonnenen Acetylderivat.

Um festzustellen, ob α-Acetylphenylhydrazin beim Erhitzen etwa Umlagerung erleide, wurden 0,5 g mit 5 ccm Benzol acht Stunden lang im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle zeigten den unveränderten Schmelzpunkt 123° des α-Acetylphenylhydrazins.

[1]) Widmann, Ber. 27, 2964 (1894).

Acetylderivat des Triphenyl-v-dihydrotetrazins

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow N-N \searrow \\ \searrow N-N \swarrow\end{matrix}CC_6H_5 \quad C_6H_5 \text{ (am N)}, \ COCH_3 \text{ (am N)}.$$

2 g Triphenyl-v-dihydrotetrazin wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid und 7 g entwässertem Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser und kohlensaurem Natron versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Sodalösung vollständig säurefrei gemacht, dann eingeengt, wobei sich 1,2 g des Acetylderivates vom Schmelzp. 184°—185° abschieden. Dasselbe wurde aus Alkohol umkristallisiert und so in feinen prismatischen Kriställchen vom Schmelzp. 186° gewonnen. Acetyltriphenyl-v-dihydrotetrazin löst sich in Äther und Alkohol, nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

0,2012 g Substanz gaben 27,9 ccm N bei 17,5° und 764 mm Druck.
0,2557 g Substanz gaben 0,6184 g $CO_2$ und 0,1044 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 74,57 | 74,71 % |
| H | 5,06 | 5,14 „ |
| N | 15,82 | 16,06 „. |

Es wurde auch versucht, Acetyltriphenyl-v-dihydrotetrazin durch Kondensation von Dibenzhydrazidchlorid mit β-Acetylphenylhydrazin in Benzollösung unter Zusatz von Pyridin zu gewinnen. Die Umsetzung ist aber offenbar wenig glatt, denn es konnten nur Triphenylpyrrodiazol und Diphenylfurodiazol herausgearbeitet werden.

Methylphenylamido-di-p-Bromphenylpyrrodiazol,

$$BrC_6H_4C\begin{matrix}\nearrow N-N \searrow \\ \searrow N \swarrow\end{matrix}CC_6H_4Br \quad N\text{–}N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Di-p-Brombenzhydrazidchlorid wurde mit der gleichen Gewichtsmenge unsymm. Methylphenylhydrazins in trocknem Benzol 15 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die

Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Äther behandelt und dann das verbleibende fast farblose Pulver aus heißem Alkohol umkristallisiert. Kleine Prismen vom Schmelzp. 251°, unlöslich in Äther und Wasser, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt keinen Niederschlag.

0,2826 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 16° und 752 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4Br_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 11,57 | 11,09 %. |

Versuche, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe abzuspalten, führten nicht zum Ziel. Es wurde stets, zum Teil in guter Ausbeute, unter Abspaltung des Restes

$$N\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$$

Di-p-Bromphenylpyrrodiazol erhalten, welches sich als identisch mit dem aus Di-p-brombenzhydrazidchlorid und alkoholischem Ammoniak gewonnenen Präparat[1]) erwies.

### Anilidodiphenylpyrrodiazol,[2])

$$C_6H_5C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup N-N \diagdown\!\!\!\!\diagdown \\ \diagdown \; N \; \diagup \end{matrix}CC_6H_5.$$
$$\qquad | $$
$$NHC_6H_5$$

10 g Dibenzhydrazidchlorid wurden in etwa 300 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 12 g Phenylhydrazin eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der nach Abdestillieren des Alkohols dann verbleibende Rückstand wird zur Entfernung von salzsaurem Phenylhydrazin gut mit Wasser ausgelaugt, er besteht dann im wesentlichen aus einem Gemisch von Anilidodiphenylpyrrodiazol und Triphenyl-v-dihydrotetrazin. Letzteres geht beim Behandeln mit Äther in Lösung und kann aus der ätherischen Lösung mit wäßriger Salzsäure leicht in Form des salzsauren Salzes rein erhalten werden. Das in Äther unlösliche Anilidodiphenylpyrrodiazol wird durch Kristallisation aus Alkohol leicht rein erhalten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 2 (1906).

[2]) Dies. Journ. [2] 73, 297 (1906).

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer oder konzentrierter wäßriger $AgNO_3$-Lösung versetzt nach einiger Zeit einen weißen Niederschlag der Silbernitratdoppelverbindung, der sich auf Zusatz überschüssigen Ammoniaks klar löst.

0,3194 g Substanz gaben 0,0696 g Ag und 0,6236 g Substanz (bei 105° getrocknet): 0,1392 g Ag.

| | Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4AgNO_3$: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Ag | 22,4 | 21,79 | 22,34 %. |

Das Jodmethylat des Anilidodiphenylpyrrodiazols wurde bei Methylierungsversuchen erhalten.

2,2 g Anilidodiphenylpyrrodiazol (1 Mol.) wurden mit 5 g Jodmethyl (5 Mol.) und 1,9 g Natriummethylat (5 Mol.) in 40 ccm Methylalkohol drei Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 110° erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle (2 g) schmolzen bei 187°, zweimal aus Alkohol umkristallisiert bei 188°. Kleine glänzende Blättchen, unlöslich in Äther und Wasser, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösuag einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniak nicht, oder doch nur zum Teil löst. Auch die gelbliche Farbe des Niederschlags deutet auf die Bildung von Jodsilber hin.

0,2146 g Substanz gaben 23,4 ccm N bei 16° und 752 mm Druck.
0,9108 g Substanz gaben 0,4685 g AgJ.

| | Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4CH_3J$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 12,33 | 12,49 % |
| J | 27,97 | 27,50 „. |

### Methylphenylamidodiphenylpyrrodiazol,

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow N-N \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{matrix}CC_6H_5.$$
$$N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

Dibenzhydrazidchlorid wurde mit der gleichen Gewichtsmenge unsymm. Methylphenylhydrazins und trocknem Benzol sechs Stunden lang im Bombenrohr auf 115° erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Kleine derbe Kriställchen vom Schmelzp. 174°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, unlöslich in

Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

0,237 g Substanz gaben 35,1 ccm N bei 17° und 747 mm Druck.
0,2544 g Substanz gaben 0,7238 g $CO_2$ und 0,1308 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 77,30 | 77,53 % |
| H | 5,52 | 5,32 „ |
| N | 17,07 | 16,8 „. |

### Benzalverbindung des Methenylcarbohydrazids,

```
N——N
‖    ‖
HOC   CH
  \  /
   N
   |
   N=CHC6H5
```
.

Methenylcarbohydrazid wurde nach der Vorschrift von Curtius und Heidenreich[1]) durch Erhitzen von Carbohydrazid mit Orthoameisensäureester gewonnen. Die wäßrige Lösung gibt, mit Benzaldehyd versetzt, nach längerem Stehen eine feste Ausscheidung, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Das Benzaldehydkondensationsprodukt wurde so in Kristalldrusen vom Schmelzpunkt 178° erhalten; leicht löslich in heißem, etwas weniger in kaltem Alkohol, löslich in Äther und heißem Wasser. Scheidet sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung in büschelförmig vereinigten langen Nädelchen, aus heißem Wasser ebenfalls in feinen Nädelchen aus. Löst sich in Alkalien, nicht in verdünnten Säuren. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen etwas gelatinösen Niederschlag, der sich erst in ziemlich großem Überschuß von Ammoniak löst.

0,0984 g Substanz gaben 24,8 ccm N bei 10° und 757 mm Druck.

| | Berechnet: für $C_9H_8ON_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 29,78 | 30,06 %. |

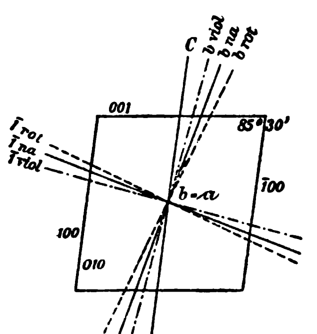
---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 475 (1895).

Die Ebene der optischen Achsen liegt senkrecht zur Symmetrieebene, bei sehr deutlicher horizontaler Dispersion.

Optischer Charakter: positiv.

Optische Orientierung wie in nebenstehender Figur:




Winkel $c$ zu $b_{na} = 4^{\circ}$, um welchen Betrag die spitze Bisektrix für Na-Licht gegen 100 geneigt ist.

Scheinbarer Winkel der optischen Axen in Wasser bei 13°. $2H = 91^{\circ}55'$.

Ferner macht Purgotti noch folgende Angaben:

Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, unvollkommene nach {101}.[1]

Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene.

Optischer Charakter: positiv.

Energische Doppelbrechung.

Der kleinste Brechungsexponent $\alpha$ wenig niedriger als 1,66 (Monobromnaphtalin).

Die spitze Bisektrix wenig schief gegen {100}.

Ähnliche Übereinstimmung in den Eigenschaften zeigen Bismethylphenylazimethylen[2]) und Diacetophenonparaurazin.

**Bismethylphenylazimethylen,**

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C{=}N{-}N{=}C <\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix},$$

gelbe, anisotrope Prismen, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 121°.

**Diacetophenonparaurazin,**

gelbe, monokline Kristalle, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in der Kälte, sehr leicht in der Hitze in Äther, Alkohol, Essigsäure und Aceton. Schmelzp. 124°.

Heidelberg, 25. März 1907.

---

[1]) {101} vielleicht ein Druckfehler statt {001}.

[2]) Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 168 (1891).

# Zur Kenntnis tricarbocyclischer Verbindungen;

von

**A. Kötz.**

## Über den Aufbau von Cyclopropancarbonsäuren.

**(Ein Beitrag zur Kenntnis des quartären Kohlenstoffatomes);**

**mitbearbeitet von**

**A. Kempe und J. Sielisch.**

(Dritte Abhandlung.)[1]

Die Arbeiten von Kötz und Stalmann über die Cyclopropangruppe sind fortgeführt worden. Für die Betrachtung der Ergebnisse diene folgende Einteilung:

A) Das Verhalten der Cyclopropancarbonsäuren.

B) Über die Ringbildung bei Cyclopropancarbonsäuren.

Prinzip I: aus drei Molekülen, deren jedem ein Ringkohlenstoffatom entnommen wird.

$$3\,CN.CHNaCOOR + 3\,Br = \begin{array}{l} NC \\ ROOC \end{array}\!\!>C \begin{array}{c} \diagdown \\ | \;\; C<\begin{array}{l} CN \\ COOR \end{array} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{l} NC \\ ROOC \end{array}\!\!>C + 3\,NaBr.$$

Prinzip II: aus zwei Molekülen: einem Molekül, das zwei Ringkohlenstoffatome und einem Molekül, das ein Ringkohlenstoffatom zu dem Aufbau beiträgt.

Die Bildungsmöglichkeiten werden veranschaulicht durch folgende Gleichungen:

$$1.\quad \begin{array}{l} ROOC \\ ROOC \end{array}\!\!>CNa \atop \begin{array}{l} ROOC \\ ROOC \end{array}\!\!>CNa + \begin{array}{l} Br \\ Br \end{array}\!\!>C<\!\begin{array}{l} R \\ R' \end{array} = \begin{array}{l} ROOC \\ ROOC \end{array}\!\!>C \atop \begin{array}{l} ROOC \\ ROOC \end{array}\!\!>C \!>\! C<\!\begin{array}{l} R \\ R' \end{array} + 2\,NaBr.$$

---

[1]) Erste Abhandlung, Kötz u. Stalmann, dies. Journ. [2] 68, 156. Zweite Abhandlung, Kötz, dies. Journ. [2] 68, 174.

2. $\begin{array}{l} H_2CBr \\ | \\ H_2CBr \end{array} + \begin{array}{l} Na \\ \\ Na \end{array}\!\!>\!C\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ \\ COOR \end{array} = \begin{array}{l} H_2C \\ \\ H_2C \end{array}\!\!>\!C\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ \\ COOR \end{array} + 2\,NaBr.$

3. $\begin{array}{c} H_2C \\ \| \\ ROOCCBr \end{array} + \begin{array}{l} Na \\ \\ H \end{array}\!\!>\!C\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ \\ COOR \end{array} = \begin{array}{l} H_2C-CNaCOOR \\ \quad | \qquad\quad COOR \\ ROOC.HCBr \end{array} =$

$\begin{array}{l} H_2C \\ \ \ | \\ ROOC.HC \end{array}\!\!>\!C\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ \\ COOR \end{array} + 1\,NaBr.$

4. $\begin{array}{c} H_2C \\ \| \\ ROOC.HC \end{array} + \begin{array}{c} CH.COOR \\ / \ \backslash \\ N{=}N \end{array} = \begin{array}{l} H_2C—CH.COOR \\ \ \ | \qquad\ \ | \\ ROOC.HC \quad N \\ \qquad\quad \backslash\!\!\!/\!/ \\ \qquad\quad\ N \end{array} =$

$\begin{array}{l} H_2C \\ \ \ | \\ ROOC.HC \end{array}\!\!>\!CH.COOR + N_2.$

Prinzip III: aus **einem** Molekül, das die drei Ringkohlenstoffatome durch Verbindung zweier in 1, 3-Stellung befindlicher Kohlenstoffatome hergibt.

Die Verbindungsmöglichkeiten lassen sich aus folgenden Beispielen ersehen:

1. $H_2C\!<\!\begin{array}{l} CHBr.COOR \\ \\ CHH.COOR \end{array} = H_2C\!<\!\begin{array}{l} CH.COOR \\ | \\ CH.COOR \end{array} + HBr.$

2. $H_2C\!<\!\begin{array}{l} CHBr.COOR \\ CNa\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \end{array} = H_2C\!<\!\begin{array}{l} CH.COOR \\ | \\ C\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \end{array} + NaBr.$

3. $H_2C\!<\!\begin{array}{l} CHBr.COOR \\ \\ CHBr.COOR \end{array} + 2\,Na = H_2C\!<\!\begin{array}{l} CH.COOR \\ | \\ CHCOOR \end{array} + 2\,NaBr.$

4. $H_2C\!<\!\begin{array}{l} CNa\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \\ CNa\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \end{array} + 2\,Br = H_2C\!<\!\begin{array}{l} C\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \\ | \\ C\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \end{array} + 2\,NaBr.$

C) Über das **Verhalten** und die **Gewinnung** der für den Aufbau nach dem dritten Prinzip erforderlichen $\omega$-$\omega$-**Propandi-, tri- und tetracarbonsäuren** bezw. **deren Ester**:

1. $\begin{array}{l} R \\ R' \end{array}\!\!>\!C\!<\!\begin{array}{l} CH_2COOR \\ CH_2COOR \end{array}$

2. $\begin{array}{l} R \\ R' \end{array}\!\!>\!C\!<\!\begin{array}{l} CH_2COOR \\ CH\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \end{array}$

3. $\begin{array}{l} R \\ R' \end{array}\!\!>\!C\!<\!\begin{array}{l} CH\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \\ CH\!<\!\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \end{array}.$

1. Durch Selbstkondensation (Polymerisation) der Ester der Olefinmonocarbonsäuren der Acrylsäurereihe zu Alkylenglutarsäureestern

$$\begin{array}{l} H_2C{=}CH.COOR \\ C\begin{cases}H \\ COOR\end{cases} \\ \| \\ CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} H_2C{-}CHH.COOR \\ \;\;\searrow \\ \;\;C{-}COOR \\ \;\;\| \\ \;\;CH_2 \end{array}$$

und deren hydrolytische Spaltung zu $\omega$-$\omega$-Propandicarbonsäuren und Aldehyden bezw. Ketonen.

2. Durch Addition von Malonester an die Ester der Olefinmonocarbonsäuren der Acrylsäurereihe.

$$\begin{array}{l} H_2C{=}CH.COOR \\ H\;\;H \\ C\begin{cases}COOR \\ COOR\end{cases} \end{array} = \begin{array}{l} H_2C{-}CH_2.COOR \\ \;\;\searrow \\ \;\;CH\begin{cases}COOR \\ COOR\end{cases} \end{array}.$$

3 $\alpha$) Durch Addition von Malonester an die Ester der Olefindicarbonsäuren der Methylenmalonsäurereihe.

$$\begin{array}{l} H_2C{=}C\begin{cases}COOR \\ COOR\end{cases} \\ H\;\;H \\ C\begin{cases}COOR \\ COOR\end{cases} \end{array} = H_2C\begin{cases} CH\begin{cases}COOR \\ COOR\end{cases} \\ CH\begin{cases}COOR \\ COOR\end{cases} \end{cases}$$

3 $\beta$) aus Aldehyddihaloiden bezw. Ketondihaloiden und Mononatriummalonester.

$$\begin{array}{c}R \\ R'\end{array}\!\!>C\begin{cases}Br \\ Br\end{cases} + \begin{array}{l} NaCH\begin{cases}COOR \\ COOR\end{cases} \\ NaCH\begin{cases}COOR \\ COOR\end{cases} \end{array} = \begin{array}{c}R \\ R'\end{array}\!\!>C\begin{cases} CH\begin{cases}COOR \\ COOR\end{cases} \\ CH\begin{cases}COOR \\ COOR\end{cases} \end{cases} + 2NaBr.$$

D) Über das Verhalten der dem Aufbau der $\omega$-$\omega$-Propandi-, tri- und tetracarbonsäuren bezw. -estern dienenden Olefinmonocarbonsäuren der Acrylsäurereihe und ihre Gewinnung aus Aldehyden bezw. Ketonen und Essigsäure:

$$\begin{array}{c}R \\ R'\end{array}\!\!>CO + H_2CH.COOR = \begin{array}{c}R \\ R'\end{array}\!\!>C{=}CH.COOR + H_2O$$

und

2. über das Verhalten der Olefindicarbonsäuren der Methylenmalonsäurereihe und ihre Gewinnung aus

$\alpha$) Aldehyden bezw. Ketonen und Malonsäure

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!\!>CO + H_2C\!\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{COOR}{COOR} = \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!\!>C{=}C\!\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{COOR}{COOR} + H_2O,$$

und aus

*β*) Aldehyddihaloiden bezw. Ketondihaloiden und Dinatriummalonsäureester:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!\!>C\!\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{Br} + Na_2C\!\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{COOR}{COOR} = \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!\!>C{=}C\!\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{COOR}{COOR} + 2\,NaBr.$$

## A) Das Verhalten der Cyclopropancarbonsäuren.

Die Untersuchungen über die Beständigkeit des Dreiringes haben ergeben, daß das Cyclopropan und seine Derivate sowohl Kaliumpermanganat wie nascierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung gegenüber beständig sind. — Das Verhalten[1] bei dem Erhitzen auf höhere Temperaturen konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren gegenüber, zu Halogenen und bei dem Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren auf Temperaturen bis zu 210° lehrte neben sehr beständigen Derivaten die große Unbeständigkeit von Verbindungen kennen.

Das Cyclopropan z. B. bildet Propylen $CH_2{=}CH.CH_3$, N-Propyljodid $CH_2J\text{-}CH_2\text{-}CH_3$, Trimethylenbromid $CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$ und N-Propylalkohol $CH_2OH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$. Diese Experimente gestatteten einen Einblick in die Art und den Grad der Spaltungserscheinungen in der Trimethylen- oder Cyclopropangruppe.

Es gilt zunächst der Satz, daß die Stabilität des Dreiringes der Cyclopropangruppe durch Einführung von Carboxylgruppen erhöht wird. Die Beständigkeit der Cyclopropanmonocarbonsäure bei hohen Temperaturen und die Schwierigkeit ihrer Aufspaltung durch Bromwasserstoff, die im Gegensatz zu der Überführung des Cyclopropans in Propylen und Halogenpropan stehen, dienen als Beweis für die Richtigkeit der Behauptung.

Die bei dem Studium des Methylcyclopropans und Dimethyl-1-2-cyclopropans gewonnenen Erfahrungen, daß durch Einführung von Alkylgruppen die Spannung des

[1] Vgl. Kötz, dies. Journ. [2] 68, 174 ff.

Dreiringes erhöht wird, lassen bei den alkylierten bezw. arylierten Cyclopropanmonocarbonsäuren eine größere Fähigkeit zur Sprengung des Ringes voraussehen und führen zu der weiteren Frage: Welche Beziehungen bestehen zwischen der Konstitution und der Beständigkeit der Cyclopropancarbonsäuren?

## I. Nichtsubstituierte Cyclopropancarbonsäuren.

Betrachtet man zunächst die Cyclopropancarbonsäuren, die an den Kohlenstoffatomen des Cyclopropans außer den Carboxylgruppen nur Wasserstoffatome aufweisen, so kommt bei den Polycarbonsäuren der Einfluß der Stellung und der Zahl der Gruppen für die Beurteilung der Stabilität in Frage.

Die beiden (cis und trans) Cyclopropandicarbonsäuren[1]) 1-2 zeigen eine noch größere Beständigkeit als die Cyclopropanmonocarbonsäure — man hat bei ihnen überhaupt keine Ringspaltung beobachten können — so daß mit der Einführung einer zweiten Carboxylgruppe an das zweite Kohlenstoffatom des Dreirings die Stabilität zunimmt. Dieselbe Festigkeit zeigt der Ring in den Tri- bis Hexacarbonsäuren des Cyclopropans, die als Derivate der einfachsten symmetrischen Cyclopropanpolycarbonsäure, der Cyclopropandicarbonsäure-1-2, angesprochen werden können. Daß nicht die Zahl der Carboxylgruppen allein, sondern auch deren Stellung für das Verhalten der dreiringförmig verbundenen Kohlenstoffatome maßgebend ist, beweist der hohe Grad von Unbeständigkeit der Cyclopropandicarbonsäure-1-1, die zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom trägt, im Gegensatz zu der großen Beständigkeit der Cyclopropandicarbonsäuren-1-2, deren beide Carboxylgruppen sich auf zwei Kohlenstoffatome verteilen.

## II. Substituierte Cyclopropancarbonsäuren.

Die Erkenntnis, daß alkylierte Cyclopropankohlenwasserstoffe eine noch größere Spannung ihres ringförmigen Gebildes

[1]) Guthzeit, Ann. Chem. 256, 197; Buchner, Ann. Chem. 284, 212 ff.

aufweisen, als das Cyclopropan selbst, läßt vermuten, daß der Eintritt von Alkylresten an die Ringkohlenstoffatome der Cyclopropancarbonsäuren eine Herabsetzung von deren Stabilität zur Folge hat. Es interessieren dabei Art, Zahl und Stellung der Substituenten.

Bei den folgenden Erörterungen handelt es sich, was die Art der Substituenten anbelangt, um Methyl-, Äthyl-, Phenylgruppen und die $CCl_3$-gruppe; unsere Kenntnisse über den Einfluß der Zahl der Substituenten bedürfen insofern noch einer Erweiterung, als von den vielen theoretisch denkbaren Cyclopropancarbonsäuren, die den Substituenten und die Carboxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom haben, nur zwei: die Methyl-1-cyclopropantricarbonsäure-1-2-3 und die Dimethyl-1-2-cyclopropandicarbonsäure-1-2 untersucht sind. Infolge dessen bleibt die Frage nach dem Einfluß, den die Stellung des Substituenten ausübt, nach gewissen Richtungen hin noch zu beantworten.

## Substituierte Cyclopropanmonocarbonsäuren.

Von substituierten Cyclopropanmonocarbonsäuren sind nur die Methyl-2-cyclopropancarbonsäure und die Isopropyl-2-cyclopropancarbonsäure bekannt. Die über die beiden Säuren vorliegenden Literaturangaben lassen darauf schließen, daß die Säuren in bezug auf die Beständigkeit des Dreiringes in naher Beziehung zu der Cyclopropanmonocarbonsäure stehen.

Di- bis pentasubstituierte Monocarbonsäuren sind nicht bekannt.

## Substituierte Cyclopropandicarbonsäuren.

Über substituierte Cyclopropandicarbonsäuren-1-1 beschränken sich unsere Kenntnisse auf die Methyl-2-cyclopropandicarbonsäure-1-1. Diese Säure zeigt in bezug auf das ringförmige Gebilde die Unbeständigkeit ihrer Muttersubstanz. Hervorzuheben ist, daß die Sprengung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen mit den Substituenten vor sich geht.

$$HC(CH_3)\langle CH_2, C(COOH)_2 \rangle \longrightarrow \underset{\underset{O\text{———}CO}{|\qquad\qquad|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH-COOH} \longrightarrow \underset{\underset{O\text{———}CO}{|\qquad\qquad|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2.CH_2}.$$

Bei den substituierten Cyclopropandicarbonsäuren-1-2 sind solche mit den Substituenten an Ringkohlenstoffatomen mit Carboxylgruppen von denen mit den Substituenten am Ringkohlenstoffatom ohne Carboxylgruppen und solchen mit den Substituenten an Ringkohlenstoffatomen beider Arten zu unterscheiden.

Die Dimethyl-1-2-Cyclopropandicarbonsäure-1-2

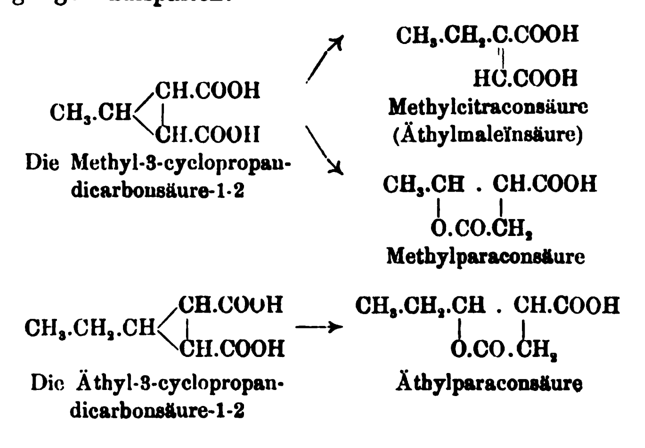
$$CH_2\langle \begin{matrix} C(CH_3).COOH \\ | \\ C(CH_3).COOH \end{matrix},$$

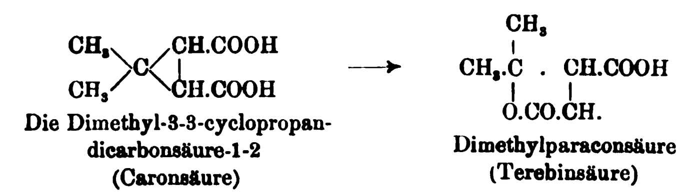
in der sich Substituenten und Carboxylgruppen am gleichen Ringkohlenstoffatom befinden, zeigt die große Beständigkeit der nichtsubstituierten Cyclopropandicarbonsäure-1-2

$$CH_2\langle \begin{matrix} CH.COOH \\ | \\ CH.COOH \end{matrix}.$$

Bei den substituierten Cyclopropandicarbonsäuren-1-2 mit den Substituenten am Ringkohlenstoff ohne Carboxylgruppen sind die Substituenten von Einfluß auf die Beständigkeit des Dreiringes.

Es lassen sich nämlich unter gewissen zu vergleichenden Bedingungen aufspalten:





Die Dimethyl-3-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2 (Caronsäure) ⟶ Dimethylparaconsäure (Terebinsäure)

Als besonders bemerkenswert ist hervorzuheben, daß die Spaltungen zwischen dem Ringkohlenstoffatom mit den Substituenten und einem Ringkohlenstoffatom mit Carboxylgruppe, nicht zwischen den beiden Ringkohlenstoffatomen mit den Carboxylgruppen vor sich gehen.

1-2-Säuren der dritten Art mit Substituenten an verschiedenartigen Ringkohlenstoffatomen und andere mono-tetraalkylierte Cyclopropandicarbonsäuren-1-2 fehlen zur Zeit für unsere Betrachtungen.

Substituierte Cyclopropantri- und tetracarbonsäuren.

Für die Cyclopropantricarbonsäuren kommen mit Bezug auf die Stellung der Substituenten die drei Fälle wie bei den Cyclopropandicarbonsäuren-1-2 in Frage. Es interessieren die Typen:

1. $CH_2<$(C(R).COOR | C<(COOR)(COOR)),

2. ROOC—C(R)<(CH.COOR | CH.COOR),

3. ROOC—C(R)<(C(R).COOR · CH.COOR),

4. (CHR)<(CH.COOR | C<(COOR)(COOR)),

5. C(R,R)<(CHCOOR | C<(COOR)(COOR)),

6. CH(R)<(C(R)COOR | C<(COOR)(COOR)),

7. C(R,R)<(C(R)COOR | C<(COOR)(COOR)).

Bei den Cyclopropantetracarbonsäuren scheidet die Möglichkeit der gleichzeitigen Substituierung an verschiedenartigen Ringkohlenstoffatomen aus und es resultieren deshalb nur noch die Typen:

ROOC.C(R)<(CH.COOR)(C(COOR)(COOR))     CH(R)<(C(COOR)(COOR))(C(COOR)(COOR))

und

ROOC.C(R)<(C(R).COOR)(C(COOR)(COOR))     C(R, R)<(C(COOR)(COOR))(C(COOR)(COOR)).

Von **alkylierten Cyclopropantri- und -tetracarbonsäuren mit der Alkylgruppe an demselben Ringkohlenstoffatom** liegen keine Erfahrungen über Spaltungserscheinungen vor, da die einzige bekannte Säure dieser Art, die Methyl-1-cyclopropantricarbonsäure-1-2-3, nach dieser Richtung hin nicht untersucht worden ist.

Die **substituierten Cyclopropantri- und -tetracarbonsäuren mit den Substituenten an dem Ringkohlenstoffatome ohne Carboxylgruppen,**

die Methyl-3-cyclopropantricarbonsäure-1-2-2
Phenyl-3-cyclopropantricarbonsäure-1-2-2
Methyl-3-cyclopropantetracarbonsäure-1-1-2-2
Äthyl-3-cyclopropantetracarbonsäure-1-1-2-2
Phenyl-3-cyclopropantetracarbonsäüre-1-1-2-2
Dimethyl-3-3-cyclopropantetracarbonsäure-1-1-2-2

zeigen bei den Aufspaltungsversuchen Veränderungen nach zwei Richtungen; entweder gehen sie unter Kohlensäureabspaltung in die entsprechenden **Dicarbonsäuren-1-2** über und weisen dann deren Verhalten auf, oder sie zeigen direkt als **Derivate der Alkyl-3-dicarbonsäuren-1-1** eine leichtere Aufspaltung ihres Dreiringes als die Alkyl-3-dicarbonsäuren-1-2.

Neben den oben erwähnten Spaltungsprodukten, den Abkömmlingen

der Citraconsäure    $CH_3.C.COOH$ ‖ $HC.COOH$,

der Paraconsäure    $H_2C$ — $CH.COOH$ | | $O.CO.CH_2$ .

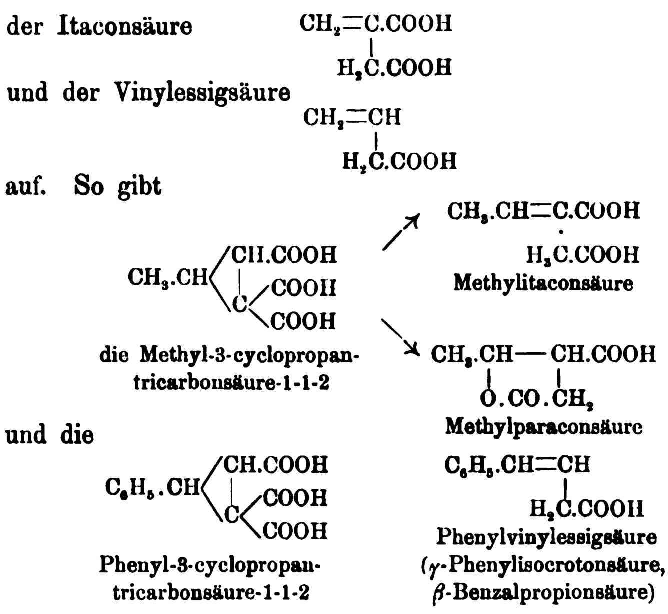
treten noch Derivate

der Itaconsäure

und der Vinylessigsäure

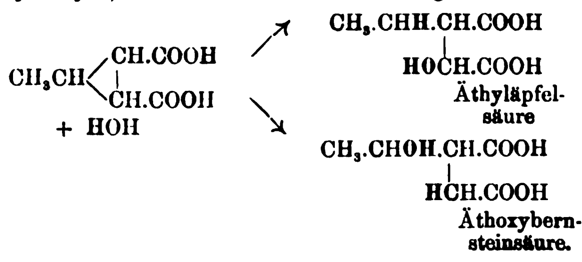
auf. So gibt

und die




Aus diesen Erfahrungen läßt sich der Satz aufstellen, daß bei den Polycarbonsäuren der Cyclopropangruppe mit den Carboxylgruppen an verschiedenen Ringkohlenstoffatomen die Sprengung nicht zwischen zwei Kohlenstoffatomen mit Carboxylgruppen, sondern nur zwischen einem Kohlenstoffatom mit Carboxylgruppen und einem Kohlenstoffatom mit Substituenten vor sich geht.

Die Entstehung der vier verschiedenen Typen von Spaltungsprodukten dürfte sich folgendermaßen leicht veranschaulichen lassen: Unter Mitwirkung des Wassers vollzieht sich z. B. bei der Methyl-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2 die Spaltung (Hydrolyse) nach den beiden Richtungen:



Die Äthyläpfelsäure geht als $\beta$-Oxysäure durch Abspaltung von Wasser über in

I. $CH_3.CH_2.CH.COOH$ || $CH.COOH$ , Methylcitraconsäure oder Äthylmaleïnsäure,

die Äthoxybernsteinsäure gibt als $\beta$-Oxysäure unter Wasseraustritt

II. $CH_3.CH{=}C.COOH$ | $HCH.COOH$ , Methylitaconsäure oder Äthylidenbernsteinsäure,

oder unter Wasser- und Kohlendioxydabspaltung

III. $CH_3.CH{=}CH$ | $HCH.COOH$ , Methylvinylessigsäure oder Äthylidenpropionsäure,

oder als $\gamma$-Oxysäure unter Wasseraustritt

IV. $CH_3.CH{-}C.COOH$ | $O.CO.CH_2$ , Methylparaconsäure.

An dieser Stelle möchte ich eine von mir in den ersten Abhandlungen ausgesprochene Behauptung zurücknehmen.

Auf Grund früherer Untersuchungen nahm ich an, daß derMethyl-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2 und der Phenyl-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2 bei der Destillation in Acetaldehyd bezw. Benzaldehyd und Dicarbintetracarbonsäureester

$$\begin{matrix} C\langle^{COOR}_{COOR} \\ | \\ C\langle^{COOR}_{COOR} \end{matrix}$$

zerfielen.

Es hat sich aber herausgestellt, daß zwar die Methode, die zur Gewinnung der beiden Cyclopropantetraester eingeschlagen wurde, wie ich an anderer Stelle zeigen werde, zu der von mir gegebenen Deutung der experimentellen Beobachtungen berechtigte, daß aber jetzt feststeht, daß die auf einem andern Wege von mir gewonnenen Ester unzersetzt destillieren. Die neuen Ergebnisse gestatten die Aufstellung des Satzes: Während alkylierte Cyclopropanmonotetracarbonsäuren aufgespalten werden können, zeigen ihre Ester bei der Destillation keine Spaltungserscheinungen.

Alkylierte Cyclopropanpentacarbonsäuren sind nicht bekannt.

Zusammenfassung des Verhaltens der Cyclopropancarbonsäuren:

1. Spaltungen finden nicht statt zwischen zwei Ringkohlenstoffatomen ohne Carboxylgruppen.

2. Spaltungen finden nicht statt zwischen zwei Ringkohlenstoffatomen mit Carboxylgruppen.

3. Spaltungen finden nicht statt in einem Dreiring mit einer Ring-$CH_2$gruppe und zwei Ringkohlenstoffatomen mit Carboxylgruppen.

4. Die Spaltungen zwischen einem Ringkohlenstoffatom mit Carboxylgruppe und einem Ringkohlenstoffatom mit Substituenten finden um so leichter statt, je weniger Wasserstoffatome diese beiden Ringkohlenstoffatome noch aufweisen, d. h. tertiäre und quartäre Ringkohlenstoffatome begünstigen die Aufsprengung des Dreiringes.

## B) Über die Ringbildung bei Cyclopropancarbonsäuren.

Der Grund der eingehenden zusammenhängenden Besprechung des Aufbaues der Cyclopropancarbonsäuren ist, tieferen Einblick für die Beantwortung der Fragen zu gewinnen:

Inwieweit haben die Methoden der Ringbildung bei Cyclopropancarbonsäuren allgemeine Giltigkeit und wie ist das Versagen einer bestimmten Methode in bestimmten Fällen mit den Erfahrungen, die beim Studium der Spaltungserscheinungen gewonnen sind, in Einklang zu bringen?

Prinzip I: Dreiringbildung aus drei Molekülen, deren jedem ein Ringkohlenstoff entnommen wird.

Dieser Weg ist meines Wissens nur einmal eingeschlagen worden und zwar zur Bildung des Trinitrils der Cyclopropanhexacarbonsäure. Der Tricyan-1-2-2-cyclopropan-1-2-3-tricarbonsäureäthylester entsteht nach Errera und Perciabosco[1]) durch Einwirkung von Brom oder Jod auf die

[1]) Ber. 33, 2976.

Natriumverbindung des Cyanessigesters gemäß der allgemeinen Gleichung:

$$3\,CN.CHNa.COOR + 3\,Br = 3\,NaBr + \begin{matrix} ROOC \\ NC \end{matrix}\!\!>\!C\!\!<\!\begin{matrix} C\!<\!\begin{matrix} COOR \\ CN \end{matrix} \\ | \\ C\!<\!\begin{matrix} COOR \\ CN \end{matrix} \end{matrix}\,.$$

Eine nähere Erklärung für die Bildung dieser Cyclopropanverbindung geben die Forscher nicht. Die Entstehung dürfte meiner Meinung nach folgende Phasen durchlaufen:

Wie die Natriumverbindung des Malonesters bei genügender Menge von Brom oder Jod über den Äthantetracarbonsäureester

$$\begin{matrix} HC\!<\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \\ | \\ HC\!<\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \end{matrix}$$

den Dicarbintetracarbonsäureester

$$\begin{matrix} C\!<\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \\ \| \\ C\!<\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \end{matrix}$$

bildet, so entsteht wohl zunächst aus zwei Molekülen Cyanessigester über den Äthandicyandicarbonsäureester oder Dicyanbernsteinsäureester

$$\begin{matrix} HC\!<\!\begin{matrix} CN \\ COOR \end{matrix} \\ | \\ HC\!<\!\begin{matrix} CN \\ COOR \end{matrix} \end{matrix}$$

der Äthylendicyandicarbonsäureester

$$\begin{matrix} C\!<\!\begin{matrix} CN \\ COOR \end{matrix} \\ \| \\ C\!<\!\begin{matrix} CN \\ COOR \end{matrix} \end{matrix}\,.$$

Kötz und Stalmann[1]) gelang die Addition eines (dritten) Moleküls Natriummalonesters an den Dicarbintetracarbonsäureester zum Propanhexacarbonsäureesters-1-1-2-2-3-3 und die

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 164.

Gewinnung des Cyclopropanhexacarbonsäureesters-1-1-2-2-3-3 aus dessen Natriumverbindung mittels Broms.

```
                                           /COOR
   /COOR                                  C—COOR
 C<                                       | \H
 ‖ \COOR             /COOR                |  /COOR
 ‖         + NaHC<          =             C<
 ‖ /COOR             \COOR                |  \COOR
 C<                                       |   /COOR
   \COOR                                  CNa<
                                              \COOR

ROOC\      /CBr</COOR
     \    /      \COOR        \
      >C<                      ↘ ROOC\      /C</COOR
     /    \      /COOR                \    /  |  \COOR
ROOC/      \CNa<                       >C<    |          + Brom-
                 \COOR                /    \  |  /COOR     natrium.
                  /COOR          ↗ ROOC/      \C<
ROOC\      /CNa<                /                \COOR
     \    /      \COOR + 2 Br  /
      >C<
     /    \      /COOR
ROOC/      \CNa<
                 \COOR
```

Analog dürfte sich an den Äthylendicyandicarbonsäureester ein drittes Molekül Natriumcyanessigester zum Tricyan-1-2-3-propantricarbonsäureester-1-2-3 angelagert und dessen Ringschluß zu Tricyan-1-2-3-cyclopropantricarbonsäureester-1-2-3 vollzogen haben.

Es sei im voraus bemerkt, daß diese Methode 1 über die Methode 2 und 3 zur Ringbildung führt.

Prinzip II. Dreiringbildung aus zwei Molekülen: einem Molekül, das zwei Ringkohlenstoffatome und einem Molekül, das ein Ringkohlenstoffatom zum Aufbau gibt.

Methode 1. Verbindungen, die wie der Äthantetracarbonsäureester an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen je ein durch Alkalimetalle ersetzbares Wasserstoffatom haben, werden mit Verbindungen, die wie die Methylendihalogenide zwei Halogenatome an einem Kohlenstoffatom aufweisen, zur Reaktion gebracht. Den Verlauf des Vorganges veranschaulichen die Gleichungen:

```
ROOC\                          ROOC\
     >CNa                           >C
ROOC/ |        Br   /R         ROOC/ |  \      /R
      |     +     C<       =         |   C<          + NaBr =
ROOC\ |        Br   \R'        ROOC\ |  Br  \R'
     >CNa                           >CNa
ROOC/                          ROOC/
```

$$\begin{matrix} ROOC \\ ROOC \end{matrix}\!\!>\!C\!\!\begin{array}{c} \diagdown \\ | \\ \diagup \end{array}\!\!C\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} + NaBr. \quad \begin{matrix} ROOC \\ ROOC \end{matrix}\!\!>\!C$$

Aus der zweiten Gleichung wird ersichtlich, daß diese Methode auf den Weg hinausläuft, dem das dritte Prinzip der Bildung der Cyclopropancarbonsäuren aus einem Molekül mit drei Kohlenstoffatomen für den Ring eigen ist.

Über die nach dieser Methode aagestellten Versuche ist zu erwähnen: Nach Kötz und Stalmann[1]) führt Methylenjodid die Dinatriumverbindung des Äthantetracarbonsäureesters in den Cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2 über:

$$CH_2\!<\!\begin{matrix} C(COOR)_2 \\ | \\ C(COOR)_2 \end{matrix}.$$

Bei der Reaktion mit Äthylidenjodid, $CH_3CHJ_2$, und Jodacetal,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CJ_2,$$

resultierte Bernsteinsäureester; Benzalchlorid und Dichloressigester traten mit dem Ester nicht in Umsetzung, sondern verwandelten sich in Benzylidendiäthyläther $C_6H_5CH(OC_2H_5)_2$ bezw. Oxalester.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß Dihalogenverbindungen mit einem sekundären Kohlenstoffatom zu dem so beständigen Cyclopropankörper mit dem dritten Ringkohlenstoffatom ohne Substituenten führen, daß die Reaktion jedoch bei Dihalogenverbindungen mit tertiären und quartären Kohlenstoffatomen, die zu Estern der Cyclopropantetrasäuren mit dem dritten Ringkohlenstoffatom mit Substituenten wie z. B.

$$CH_3CH\!<\!\begin{matrix} C(COOR)_2 \\ | \\ C(COOR)_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C(COOR)_2 \\ | \\ C(COOR)_2 \end{matrix},$$

führen würde, ausbleibt. Es ist aber verfehlt, aus dem Versagen der Methode in mehreren Fällen zu weitgehende Schlüsse zu ziehen; ich habe in einer früheren Abhandlung die Vermutung ausgesprochen, daß das Ausbleiben der Reaktion im

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 167 ff.

erwarteten Sinne mit der Unbeständigkeit der obigen Ester zusammenzubringen ist. Dieser Annahme ist zur Zeit weniger Wert beizulegen, da neuere Untersuchungen eine größere Beständigkeit der Ester erwiesen haben, im Gegensatz zur Unbeständigkeit ihrer Säuren. Ferner ist zu bedenken, daß auch bei der Einwirkung von Dichloressigester auf Äthantetracarbonsäure die Umsetzung ausblieb, obwohl eine Verbindung, die als Ester, wie als Säure keine Ringspaltung aufweist, entstehen müßte; bei der Beurteilung der Frage ist deshalb die Annahme mit in Rücksicht zu ziehen, daß bei niedrigen Temperaturen keine Umsetzung im erwarteten Sinne, bei den höheren Temperaturen jedoch sogenannte Ausweichreaktionen eintreten.

Methode 2. Das Eigenartige der zweiten Methode der Dreiringbildung aus zwei Molekülen liegt darin, daß im Gegensatz zu der ersten Methode die zwei Halogenatome sich auf die beiden benachbarten Kohlenstoffatome verteilen und die beiden durch Natrium ersetzbaren Wasserstoffatome sich zusammen an dem Kohlenstoffatom befinden, das als drittes Ringkohlenstoffatom in Betracht kommt. Aus den Gleichungen für den Umsatz von 1, 2-Dihalogenen mit der Dinatriumverbindung des Malonesters

$$\begin{matrix} H_2CBr \\ | \\ H_2CBr \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H_2C-CNa \\ | \\ H_2CBr \end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} + NaBr$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} + NaBr,$$

geht wie bei der Methode 1 hervor, daß der Ringschluß über ein Zwischenprodukt, dem die drei Ringkohlenstoffatome eigen sind, bewirkt wird.

Über die Brauchbarkeit dieser Methode ist zu berichten, daß sie sich allgemein bewährt hat, indem bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und kleinen Drucken sowohl Dibromide mit sekundären, wie mit tertiären Kohlenstoffatomen:

$$\begin{matrix} H_2CBr \\ | \\ H_2CBr \end{matrix}{}^{1)}, \qquad \begin{matrix} CH_3.HCBr \\ | \\ H_2CBr \end{matrix}{}^{2)},$$

[1]) Perkin, Ber. 17, 56, 323; 18, 1734.
[2]) Marburg, Ann. Chem. 294, 89.

$$\begin{matrix} H_2CBr \\ | \\ ROOC.HCBr \end{matrix}\,{}^{1)},\quad \begin{matrix} CH_3.HCBr \\ | \\ ROOC.HCBr \end{matrix}\,{}^{2)}\quad \begin{matrix} ROOC.HCBr \\ | \\ ROOC.HCBr \end{matrix}\,{}^{3)},$$

nicht substituierte und substituierte, beständige und unbeständige Cyclopropanmonotetracarbonsäuren bilden. Penta- und Hexacarbonsäuren auf diesem Wege zu erhalten, scheitert an dem Fehlen der geeigneten Dibromverbindungen, wie z. B.

$$\begin{matrix} (ROOC)_2 > CBr \\ | \\ (ROOC)_2 > CBr \end{matrix},$$

der Dibromverbindung des Äthantetracarbonsäureesters.

Methode 3. Bei der dritten Methode, aus zwei Molekülen den Dreiring zu bilden, ist die Verbindung, die als Trägerin zweier Ringkohlenstoffatome in Betracht kommt, ein $\alpha$-$\beta$-ungesättigter $\alpha$-Monobromcarbonsäureester, wie z. B. der einfachste Vertreter, der $\alpha$-Bromakrylsäureester.[4]) Wie bei der zweiten Methode liefert der Malonester in Form der Natriumverbindung das dritte Ringkohlenstoffatom.

Die Reaktion verläuft in den beiden Phasen:

$$\begin{matrix} H_2C \\ \| \\ ROOC.CBr \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ \\ H \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} COOR \\ \\ COOR \end{matrix} = \begin{matrix} H_2C-C(Na)<\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \\ | \\ ROOC.HCBr \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} H_2C \\ | \\ ROOC.HC \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} COOR \\ \\ COOR \end{matrix} + NaBr.$$

Analog reagieren der $\alpha$-Bromcrotonsäureester[5]):

$$\begin{matrix} CH_3.HC \\ \| \\ ROOC.CBr \end{matrix}$$

und der Bromfumar- und Brommaleinsäureester[6]):

---

[1]) Guthzeit, Ber. 17, 1186; Perkin, Ber. 19, 1056.
[2]) Preisweck, Ber. 36, 1085.
[3]) Perkin, Ber. 17, 1652; J. Chem. Soc. 47, 826.
[4]) Michael, dies. Journ. [2] 35, 132.
[5]) Preisweck, Ber. 36, 1085.
[6]) Schacherl, Ann. Chem. 229, 95.

$$\begin{array}{l} \text{ROOCHC} \\ \quad\| \\ \text{ROOCCBr} \end{array}.$$

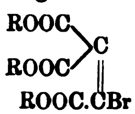
Gemeinsam mit den beiden ersten Methoden hat die dritte Methode die Bildung von Zwischenprodukten, in denen die für die Ringschließung nötigen drei Kohlenstoffatome vorliegen. Da bei ihrer Ausführung nur niedere Temperaturen und Drucke erforderlich sind, besitzt die Methode allgemeineren Wert; sie führt zu nicht substituierten und substituierten Cyclopropancarbonsäuren der verschiedenen Beständigkeitsgrade. Monocarbonsäuren lassen sich auf diesem Wege nicht darstellen, da das Vinylbromid

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C} \\ \quad\| \\ \text{HCBr} \end{array}$$

nicht die Aufnahmefähigkeit seiner Carbonsäure, der $\alpha$-Bromacrylsäure

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{C} \\ \| \\ \text{HOOC.CBr} \end{array},$$

von Malonsäureester teilt; Di-, Tri- und Tetrasäuren sind erhalten worden. Die Gewinnung von Pentasäuren dürfte an der schwierigen Beschaffung von Bromäthylendicarbonsäure



scheitern, die Bildung von Hexacarbonsäuren ist ausgeschlossen.

Methode 4. Die vierte Methode, den Dreiring aus zwei Molekülen aufzubauen, deren Ausarbeitung wir Buchner verdanken, geht von $\alpha$-$\beta$-ungesättigten Estern als den Verbindungen, von denen sich zwei Kohlenstoffatome am Ringschluß beteiligen, aus; der Diazoessigester spielt dabei die Rolle des Trägers des dritten Ringkohlenstoffatoms:

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{C} \\ \| \\ \text{ROOC.HC} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH.COOR} \\ \diagup\diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array} = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}—\text{CH.COOR} \\ | \qquad | \\ \text{ROOC.HC} \quad \text{N} \\ \diagdown \diagup \\ \text{N} \end{array} =$$

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{ROOC.HC} \end{array}\!\!>\text{CH.COOR} + \text{N}_2.$$

Der ungesättigte Ester verbindet sich mit dem Diazoessigester zu dem Zwischenprodukte mit den drei Ringkohlenstoffatomen, zu dem Pyrazolin-3-5-dicarbonsäureester, der bei der Destillation in Stickstoff und die Ester der Cyclopropancarbonsäuren zerfällt. Auch das Diazomethan Pechmanns kann an Stelle des Diazoessigesters Verwendung finden.

Bei der vierten Methode macht sich, wie bei der ersten, der Einfluß tertiärer und quartärer mit Alkyl- bezw. Arylgruppen versehenen Kohlenstoffatomen bemerkbar, indem

$CH_2{=}CH.COOR$

Acrylsäureester [1])

sehr leicht in

$CH_2\langle$ CH.COOR / CH.COOR (Ring)

Cyclopropandicarbonsäure-1,2-ester,

dessen Säure ringbeständig,

$C_6H_5CH{=}CH.COOR$

Phenylacrylsäureester [2])

leicht in

$C_6H_5CH\langle$ CH.COOR / CH.COOR (Ring)

Phenyl-3-cyclopropandicarbonsäureester-1-2,

dessen Säure ringunbeständig,

$(CH_3)_2>C{=}CH.COOR$

Dimethylacrylsäureester [3])

nicht in

$(CH_3)_2>C\langle$ CH.COOR / CH.COOR (Ring)

Dimethyl-3-3-cyclopropandicarbonsäureester-1-2,

dessen Säure sehr ringunbeständig ist,

übergeführt werden kann, d. h. die Bildungsmöglichkeiten stehen in engster Beziehung zu der Stabilität der Säuren der zu bildenden Cyclopropancarbonsäureester.

---

[1]) Ber. 23, 701. [2]) Ber. 26, 256, 258; Ber. 36, 3774.
[3]) Ber. 34, 345.

Eine Parallele besteht auch in bezug des Einflusses des Kohlenstoffatoms mit Carboxylgruppe zwischen der Bildungsmöglichkeit der Cyclopropancarbonsäuren und ihrer Beständigkeit insofern als

ROOC—C═C—COOR

der Fumar- oder Maleïnsäureester [1])

sehr leicht in



den Cyclopropantricarbonsäureester-1-2-3,

dessen Dreiring äußerst beständig ist, übergeführt werden kann. Durch die Reaktionsfähigkeit des

$\begin{matrix} CH_3 \\ ROOC \end{matrix} \Big> C{=}CH.COOR$

Methylfumar- (oder maleïn)-säureesters [1])

mit Diazoessigester, die im Gegensatz zu dem Versagen der Reaktion bei dem

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> C{=}CH.COOR$

Dimethylacrylsäureester

steht, erhält die Ansicht, daß nicht nur die Zahl, sondern auch die Art der Substituenten für den Auf- und Abbau von Dreiringgebilden von großem Einfluß ist, eine Stütze.

Nach der Buchnersehen [1]) Methode lassen sich Mono- bis Pentacarbonsäureester erwarten. Die Literatur weist die Bildung von Di- und Tricyclopropancarbonsäureestern auf; nach den hier erörterten Ansichten müßten Versuche mit

Acrylsäureester und Diazomethan<br>Äthylen und Diazoessigester } zu Monocyclopropancarbonsäureester,

Methylenmalonester<br>Alkylidenmalonester } und Diazoessigester } zu Tricyclopropancarbonsäureester,

Äthenyltricarbonsäureester und Diazoessigester, Dicarbintetracarbonsäureester und Diazomethan } zu Tetracyclopropancarbonsäureester,

Dicarbintetracarbonsäureester<br>und Diazoessigester } zu Pentacyclopropancarbonsäureester

führen.

---

[1]) Literatur vgl. Aschan, Chemie der alicycl. Verbindungen, S. 82.

Prinzip III. Dreiringbildung aus einem Molekül, das die drei Ringkohlenstoffatome durch Verbindung zweier in 1-3-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome hergibt.

Bei der Bildung der Cyclopropancarbonsäuren nach diesem Prinzip läßt die Überlegung voraussehen, daß die Verknüpfung stattfinden kann:

1. zwischen zwei Kohlenstoffatomen, die keine Carboxylgruppe haben,

2. zwischen einem Kohlenstoffatom ohne Carboxylgruppe und einem Kohlenstoffatom mit Carboxylgruppe,

3. zwischen zwei Kohlenstoffatomen mit Carboxylgruppe.

Was die Methoden des Aufbaues anbelangt, so weisen die Erfahrungen aus dem Studium der Spaltungserscheinungen der Cyclopropancarbonsäuren auf die Umkehrung der dabei in Frage kommenden Reaktionen hin.

Versuche mit der Cyclopropandicarbonsäure-1-1 zeigten bekanntlich, daß sie durch Aufnahme von Bromwasserstoff, Wasser und Brom

$$CH_2\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C \end{matrix}\rangle\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \begin{cases} \xrightarrow{\;Br\,H\;} & BrCH_2.CH_2.CH\langle\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \quad \omega\text{-Bromäthylmalonsäure} \\ \xrightarrow{\;OH\,H\;} \text{ in } & HOCH_2.CH_2.CH\langle\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \quad \omega\text{-Oxäthylmalonsäure} \\ \xrightarrow{\;Br\,Br\;} & BrCH_2.CH_2.CBr\langle\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \quad 1,3\text{-Dibromäthylmalonsäure} \end{cases}$$

übergeht. Es liegt nun der Gedanke nahe, diese Vorgänge reversibel zu leiten, und für die Bildung von Cyclopropancarbonsäuren zunächst $\gamma$-Oxy-, $\gamma$-Brom-, $\alpha$-$\gamma$-Dibrom-$\alpha$-dicarbonsäuren in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Hieran schließt sich die Frage nach der Verwertung der entsprechenden Monocarbonsäuren, von Säuren mit anderen Halogenen, von stellungs-isomeren Säuren, in denen wie z. B. in der

$$HCH_2.CH_2.CBr\langle\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

$\alpha$-Bromäthylmalonsäure

und in der

$$\mathrm{HCH_2.CH_2.C(OH)}\Big\langle\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\\mathrm{COOH}\end{matrix}$$

Äthyltartronsäure oder α-Oxyäthylmalonsäure,

die Komponenten der abzuspaltenden Halogenwasserstoffsäuren und des Wassers die Plätze vertauscht haben. — Versuche in den bisher angegebenen Richtungen würden eine Verknüpfung zwischen einem Kohlenstoffatom ohne Carboxyl- und einem Kohlenstoffatom mit Carboxyl zur Folge haben. Obwohl Cyclopropancarbonsäuren bei der unter Halogenwasserstoff-, Wasser- oder Halogenaufnahme bewirkten Aufspaltung nicht zwischen zwei Kohlenstoffatomen ohne Carboxyl oder zwei Kohlenstoffatomen mit Carboxyl aufgespalten worden sind, lassen theoretische Erwägungen die Möglichkeit einer Synthese von Cyclopropancarbonsäuren zu, bei der unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, Wasser oder Halogen zwei Kohlenstoffatome ohne Carboxyl oder mit Carboxyl unter Dreiringbildung verknüpft werden.

Von den hierbei in Betracht kommenden Typen seien einige angeführt:

$$\begin{matrix}\mathrm{ROOC}\\\mathrm{ROOC}\end{matrix}\Big\rangle\mathrm{C}\Big\langle\begin{matrix}\mathrm{CH_2Br}\\\mathrm{CH_2H}\end{matrix},\quad \begin{matrix}\mathrm{ROOC}\\\mathrm{ROOC}\end{matrix}\Big\rangle\mathrm{C}\Big\langle\begin{matrix}\mathrm{CH_2OH}\\\mathrm{CH_2H}\end{matrix},\quad \begin{matrix}\mathrm{ROOC}\\\mathrm{ROOC}\end{matrix}\Big\rangle\mathrm{C}\Big\langle\begin{matrix}\mathrm{CH_2Br}\\\mathrm{CH_2Br}\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}\mathrm{H_3C}\\\mathrm{H_3C}\end{matrix}\Big\rangle\mathrm{C}\Big\langle\begin{matrix}\mathrm{CHBr.COOR}\\\mathrm{CH.HCOOR}\end{matrix},\quad \begin{matrix}\mathrm{ROOC}\\\mathrm{ROOC}\end{matrix}\Big\rangle\mathrm{C}\Big\langle\begin{matrix}\mathrm{CHOHCOOR}\\\mathrm{CH_2COOR}\end{matrix},$$

$$\begin{matrix}\mathrm{ROOC}\\\mathrm{H_3C}\end{matrix}\Big\rangle\mathrm{C}\Big\langle\begin{matrix}\mathrm{CHBr.COOR}\\\mathrm{CHBr.COOR}\end{matrix}.$$

Zu den drei bisher besprochenen Methoden gesellt die Überlegung eine vierte Methode, die in gewisser Beziehung eine Umkehrung der Halogenabspaltungsmethode ist. Wie man zwei Halogenatome unter Verknüpfung der beiden Kohlenstoffatome, die sie tragen, durch Natrium herausnehmen kann, so lassen sich zwei Natriumatome, wie z. B. beim Natriumacetessigester ebenfalls unter gleichzeitiger Kohlenstoffverknüpfung durch Halogene entfernen:

$$\begin{matrix}\mathrm{CH_3.CO.CHNa.COOR}\\\mathrm{CH_3.CO.CHNa.COOR}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{J}\\\mathrm{J}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{CH_3.CO.CH.COOR}\\|\\\mathrm{CH_3.CO.CH.COOR}\end{matrix} + 2\,\mathrm{NaJ}.$$

Für die Dreiringbildung wird diese Methode durch die Gleichung

$$CH_2\left<\begin{array}{l} CNa\left<\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\\ CNa\left<\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\end{array}\right. + J_2 = 2NaJ + CH_2\left<\begin{array}{l} C\left<\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\\ \mid \\ C\left<\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\end{array}\right.$$

veranschaulicht.

Eine **fünfte Methode** stellt eine Art **intramolekularer Alkylierung eines Esters** dar, der wie der Malonester zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom trägt:

$$CH_2\left<\begin{array}{l} CH_2Br\\ CNa\left<\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\end{array}\right. = CH_2\left<\begin{array}{l} CH_2\\ \mid \\ C\left<\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\end{array}\right. + NaBr.$$

Von den hier entwickelten Möglichkeiten des Dreiringschlusses begegnen wir bei dem Aufbau der Cyclopropancarbonsäuren der **Methode der Wasserabspaltung** nicht; der Grund ist in dem eigenartigen Verhalten der $\alpha$, $\beta$, $\gamma$-Oxycarbonsäuren zu suchen.

$\alpha$-**Oxysäuren** geben entweder Alkoholanhydride zwischen mehreren Molekülen oder bilden Alkohol- und Säureanhydride oder spalten Wasser in $\alpha$-$\beta$-Stellung ab oder zerfallen in Aldehyde und Ameisensäure, zeigen aber **keine Wasserabspaltung in $\alpha$-$\gamma$-Stellung.**

$\beta$-**Oxysäuren** spalten anstatt in $\beta$-$\beta$-Stellung

$$\begin{array}{l}HOCH_2\\HCH_2\end{array}\!\!>CH.COOH \quad \begin{array}{l} \nearrow \begin{array}{l}CH_2\\ \mid \\ CH_2\end{array}\!\!>CH.COOH \\ \searrow \begin{array}{l}CH_3\\ H_2C\end{array}\!\!\gg C.COOH\end{array}$$

in $\alpha$-$\beta$-Stellung Wasser ab.

$\gamma$-**Oxysäuren** zeigen, anstatt in $\alpha$-$\gamma$-Stellung Wasser abzuspalten, innere Esterbildung, die sogenannte Lactonbildung:

$$CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2OH\\CH_2.COOH\end{array}\right. \quad \begin{array}{l} \nearrow CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2\\ \mid \\ CH.COOH\end{array}\right. \\ \searrow CH_2\left<\begin{array}{l}CH_2-O\\ \quad\quad\;\; \mid \\ CH_2\,.\,CO\end{array}\right.\end{array}$$

**Methode 1.** Dreiringbildung aus einem Molekül durch Abspaltung von Brom-(Halogen-)wasserstoff in 1, 3-Stellung.

Der eingehenden Betrachtung dieser Methode seien die Bemerkungen vorausgeschickt, daß das Halogenatom am Kohlenstoffatom 1 von Verbindungen, die in 1, 2-Stellung keinen Wasserstoff aufweisen, mit dem Wasserstoff in 1, 3-Stellung in Reaktion tritt:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CHBrCOOH\\CHHCOOH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\;<\!\begin{matrix}CHCOOH\\|\\CHCOOH\end{matrix},$$

und daß bei Verbindungen, die das Halogenatom in 1-Stellung, Wasserstoff sowohl in 2- wie in 3-Stellung besitzen, die Halogenwasserstoffabspaltung in 1, 2- oder 1, 3-Stellung vor sich geht.

Die Versuche haben hierfür gewisse Gesetzmäßigkeiten ergeben:

A) Das Halogenatom vom Kohlenstoffatom 1 verbindet sich unter Dreiringbildung mit dem Wasserstoff vom Kohlenstoffatom 3, wenn dieser Wasserstoff durch Carboxylgruppen „beweglicher“ gemacht worden ist. — Die Zahl der Carboxylgruppen muß gleich oder größer sein, als die der am Kohlenstoffatom 1 befindlichen — und wenn der Wasserstoff am Kohlenstoffatom 2 durch keine oder nur eine Carboxylgruppe „weniger beweglich“ ist wie am Kohlenstoffatom 3.

B) In den übrigen Fällen führt die Halogenabspaltung zu Olefincarbonsäuren anstatt zu Cyclopropancarbonsäuren.

A) Bildung von Cyclopropancarbonsäuren.

$$H_2C\!<\!\begin{matrix}CHH.COOR\\CH_2Br\end{matrix} \longrightarrow H_2C\!<\!\begin{matrix}CH.COOR\\|\\CH_2\end{matrix}$$

Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique 1901, 249; 1902, 36.

$$H_2C\!<\!\begin{matrix}CH\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\\CH_2Br\end{matrix} \longrightarrow H_2C\!<\!\begin{matrix}C\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\\|\\CH_2\end{matrix}$$

Ber. 18, 1734.

$$ROOC.HC\!<\!\begin{matrix}CH\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\\CH_2Br\end{matrix} \longrightarrow ROOC.HC\!<\!\begin{matrix}CH\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\\|\\CH_2\end{matrix}$$

Ber. 17, 1186; 19, 1056.

$$H_2C\!<\!\begin{matrix}CHH.COOR\\CHBr.COOR\end{matrix} \longrightarrow H_2C\!<\!\begin{matrix}CHCOOR\\|\\CHCOOR\end{matrix}$$

C. B. 1900, I, 284; 1905, I, 1225.

$$H_2C\langle{}^{CH<{COOR \atop COOR}}_{CHBr.COOR} \longrightarrow H_2C\langle{}^{C<{COOR \atop COOR}}_{CH.COOR}$$ Am. Chem. J. 9, 122.

$$ROOC.HC\langle{}^{CH<{COOR \atop COOR}}_{CHBr.COOR} \longrightarrow ROOC.HC\langle{}^{C<{COOR \atop COOR}}_{CH.COOR}$$ Ber. 17, 1652; J. Ch. Soc. 47, 826.

$$H_2C\langle{}^{CH<{COOR \atop COOR}}_{CBr<{COOR \atop COOR}} \longrightarrow H_2C\langle{}^{C<{COOR \atop COOR}}_{C<{COOR \atop COOR}}$$ Vgl. exper. Teil.

B) Bildung von Olefincarbonsäuren.

$$H_2C\langle{}^{CH_3}_{CHBr.COOR} \longrightarrow HC\langle{}^{CH_3}_{CH.COOR}$$ Vgl. Beilstein.

$$H_2C\langle{}^{CH_3}_{CBr<{COOR \atop COOR}} \longrightarrow HC\langle{}^{CH_3}_{C<{COOR \atop COOR}}$$ Vgl. Beilstein.

$$ROOC.HC\langle{}^{CH_2.COOR}_{CH_2Br} \longrightarrow ROOC.C\langle{}^{CH_2.COOR}_{CH_2}$$ Vgl. Beilstein.

$$ROOC.HC\langle{}^{CH_3}_{CH_2Br} \longrightarrow ROOC.C\langle{}^{CH_3}_{CH_2}$$ Vgl. Beilstein.

$$H_2C\langle{}^{CH_2.COOR}_{CBr<{COOR \atop COOR}} \longrightarrow HC\langle{}^{CH_2.COOR}_{C<{COOR \atop COOR}}$$ J. Chem. Soc. 85, 863; C. Bl. 1904, (2) 512.

Die Halogenwasserstoffabspaltung bei dem Dreiringschluß wird bewirkt durch alkoholische Kalilauge oder durch wäßrige oder alkoholische Lösung von Ammoniak. Die letztere Art hat den Vorteil, daß die Esternatur der Körper erhalten bleibt.

Von Monocarbonsäuren erhielten Henry[1]) und Dalle aus dem $\gamma$-Chlorbuttersäurenitril die Cyclopropancarbonsäure:

$$CH_2\langle{}^{CHHCN}_{CH_2Cl} \longrightarrow CH_2\langle{}^{CH.CN}_{CH_2} \longrightarrow {CH.COOH \atop CH_2} .$$

Das Vorhandensein der Cyan- oder Carboxäthylgruppe am Kohlenstoffatom 3 an Stelle der Carboxylgruppe schränkt die Nebenreaktion der Lactonbildung bedeutend ein:

[1]) Bull. Acad. roy. Belgique 1902, 36.

$$CH_2\begin{array}{l}\diagup CH_2.COOH\\ \diagdown CH_2Br\end{array} \longrightarrow CH_2\begin{array}{l}\diagup CH_2.CO\\ \diagdown CH_2-O\end{array}.$$

Die Dicarbonsäuren

$$H_2C\begin{array}{l}\diagup CH.COOH\\ \diagdown CH.COOH\end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\!\!>\!C\begin{array}{l}\diagup CH.COOH\\ \diagdown CH.COOH\end{array}$$

(Caronsäure)

ließen sich aus der $\alpha$-Bromglutarsäure und $\alpha$-Brom-$\beta$-$\beta$-dimethylglutarsäure gewinnen.

Tricarbonsäuren sind nach dieser Methode nicht dargestellt worden. Ester vierbasischer Cyclopropancarbonsäuren gewannen Kötz und Sielisch, indem sie mittels alkoholischen Ammoniaks aus

$$H_2C\begin{array}{l}\diagup CH\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\\ \diagdown CBr\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\end{array} \longrightarrow H_2C\begin{array}{l}\diagup C\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\\ \diagdown C\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\end{array}$$

$\alpha$-Brom-$\alpha$-$\alpha$-$\gamma$-$\gamma$-Propantetracarbonsäureester, Cyclopropantetracarbonsäureester-1,1,2,2,

$$C_6H_5.HC\begin{array}{l}\diagup CH\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\\ \diagdown CBr\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\end{array} \longrightarrow C_6H_5HC\begin{array}{l}\diagup C\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\\ \diagdown C\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\end{array}$$

$\alpha$-Brom-$\beta$-Phenyl-$\alpha$-$\alpha$-$\gamma$-$\gamma$-Propantetracarbonsäureester, Phenyl-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2,

$$\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\!\!>\!C\begin{array}{l}\diagup CH\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\\ \diagdown CBr\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\!\!>\!C\begin{array}{l}\diagup C\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\\ \diagdown C\begin{array}{l}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{array}\end{array}$$

$\alpha$-Brom-$\beta$-$\beta$-Dimethyl-$\alpha$-$\alpha$-$\gamma$-$\gamma$-Propantetracarbonsäureester, Dimethyl-3-3-cyclopropantetracarbonsäureester,

bildeten.

Methode 2. Dreiringbildung aus einem Molekül durch Abspaltung von Brom-(Halogen)-natrium in 1, 3-Stellung.

Verbindungen, aus denen sich nach dieser Methode ein Dreiringschluß ermöglichen läßt, haben am Kohlenstoffatom 1 das Halogen, am Kohlenstoffatom 3 Wasserstoff, der wie im Malonester, leicht durch Alkalimetalle ersetzbar ist. Cyclopropanmonocarbonsäuren lassen sich

auf diese Weise nur indirekt, d. h. durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Dicarbonsäuren-1·1 gewinnen.

Die Cyclopropandicarbonsäure-1·1 bildet sich aus der Natriumverbindung des $\omega$-Bromäthylmalonsäureesters:

$$H_2C\begin{cases} CNa\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix} \\ CH_2Br \end{cases} \longrightarrow H_2C\begin{cases} C\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR.\end{matrix} \\ | \\ CH_2 \end{cases}$$

Die Methode 1 hat sich in allen Fällen bewährt. Von einem Einfluß tertiärer und quartärer Kohlenstoffatome auf Dreiringsystem kann insofern die Rede sein, als bei der Reihe der $\alpha$-Brompropan-$\alpha$-$\alpha$-$\gamma$-$\gamma$-tetracarbonsäureester mit dem Eintritt von Alkyl- bezw. Arylresten zunehmende Schwierigkeiten bei dem Ringfluß beobachtet wurden.

Cyclopropantricarbonsäureester-1·2-2 sind nach dieser Methode insofern gebildet worden, als bei der Einwirkung von Natriummalonester auf

1. $CH_2Br.CHBr.COOR$ Dibrompropionsäureester, $\longrightarrow$ zunächst $ROOC.HC\begin{cases} CH\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix} \\ CH_2Br \end{cases}$ Brom-1-propantricarbonsäureester-2-3-3,

oder

$CH_2{=}CBr.COOR$ $\alpha$-Bromacrylsäureester, $\longrightarrow$ $H_2C\begin{cases} CNa\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix} \\ CBrH.COOR \end{cases}$ $\alpha$-Brom-$\gamma$-Natriumpropan-$\alpha$-$\gamma$-$\gamma$-tricarbonsäureester,

2. $CH_3.CH{=}CBr.COOR$ $\alpha$-Bromcrotonsäureester, $\longrightarrow$ $H_3C.CH\begin{cases} CNa\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix} \\ CBrH.COOR \end{cases}$ $\alpha$-Brom-$\beta$-Methyl-$\gamma$-Natrium-Propan-$\alpha$-$\gamma$-$\gamma$-tricarbonsäureester,

3. $C_6H_5CBr{=}CBr.COOR$ Phenyldibromcrotonsäureester [1]), Dibromzimtsäureester, $\longrightarrow$ $C_6H_5CH\begin{cases} CNa\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix} \\ CBrH.COOR \end{cases}$ $\alpha$-Brom-$\beta$-Phenyl-$\gamma$-Natrium-Propan-$\alpha$-$\gamma$-$\gamma$-tricarbonsäureester,

---

[1]) Ber. 25, 1158.

und aus diesen der Cyclopropantricarbonsäureester-1-2-2, der Methyl-3-cyclopropantricarbonsäureester-1-2-2 und der Phenyl-3-cyclopropantricarbonsäureester-1-2-2 gewonnen wurden.

Dialkyl-3-3-cyclopropan-tricarbonsäuren-1-2-2 sind auf diese Weise noch nicht erhalten worden, ebensowenig Cyclopropantetracarbonsäuren-1-1-2-2.

Die Cyclopropantetracarbonsäure-1-1-2-3 erhielt Perkin[1]) aus

$$\mathrm{ROOC.HC}\begin{cases}\mathrm{CNa}<\begin{matrix}\mathrm{COOR}\\\mathrm{COOR}\end{matrix}\\\mathrm{CHBrCOOR}\end{cases}\longrightarrow\mathrm{ROOC.HC}\begin{cases}\mathrm{C}<\begin{matrix}\mathrm{COOR}\\\mathrm{COOR}\end{matrix}\\|\\\mathrm{CH.COOR}\end{cases}$$

α-Brom-γ-Natriumpropan-α,β,γ,γ-tricarbonsäureester.

Untersuchungen über die Bildung von Cyclopropanpenta- und -hexacarbonsäuren nach der zweiten Methode sind mir nicht bekannt.

Die Methode 2 ist, wie aus den Ergebnissen der vorliegenden Versuche hervorgeht, als eine Methode von allgemeinem Wert anzusehen. Der Einfluß der tertiären und quartären Kohlenstoffatome konnte bei der Leichtigkeit der in Betracht kommenden Ringschließungen nicht festgestellt werden.

Methode 3. Dreiringbildung aus einem Molekül durch Abspaltung von Halogen in 1, 3-Stellung.

Über diese Methode ist nur wenig zu berichten, da die Darstellung der in Betracht kommenden 1, 3-Dihalogenverbindungen, wie z. B. der α-γ-Dibromglutarsäuren und α-γ-Dibrompropan-α-γ-γ-tricarbonsäureester und α-γ-Dibrompropan-α-α-γ-γ-tetracarbonsäureester zu große Schwierigkeiten bereitet. An späterer Stelle wird u. a. noch erwähnt werden, daß bei den Versuchen zur Bildung des

$$\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\\mathrm{CH_3}\end{matrix}>\mathrm{C}<\begin{matrix}\mathrm{CBr}<\begin{matrix}\mathrm{COOR}\\\mathrm{COOR}\end{matrix}\\\mathrm{CBr}<\begin{matrix}\mathrm{COOR}\\\mathrm{COOR}\end{matrix}\end{matrix}$$

α-γ-Dibrom-β-β-Dimethylpropan-α-α-γ-γ-tetracarbonsäureesters aus dem β-β-Dimethylpropan-α-α-γ-γ-tetracarbonsäureester anstatt des erwarteten Esters der Äthantetracarbonsäureester

[1]) Ber. 17, 1652.

$$\begin{array}{l} HC\langle^{COOR}_{COOR} \\ \quad | \\ HC\langle^{COOR}_{COOR} \end{array}$$

gewonnen wurde.

Zu erwähnen bleibt, daß aus dem

$$\begin{array}{c} CN \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} CBr{-}CO \\ CBr{-}CO \end{array} \!\!>\! NH \quad (\text{je } CN \text{ an } CBr)$$

$\alpha$-$\alpha$-Dibrom-$\beta$-methyl-$\beta$-äthyl-$\alpha$-$\alpha$-Dicyanglutarimid[1]) und dem

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} CBr(CN){-}CO \\ CBr(CN){-}CO \end{array} \!\!>\! NH$$

$\alpha$-$\alpha$-Dibrom-$\beta$-$\beta$-Dimethyl-$\alpha$-$\alpha$-Dicyanglutarimid durch Erhitzen

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} C(CN){-}CO \\ | \\ C(CN){-}CO \end{array} \!\!>\! NH \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} C(CN){-}CO \\ | \\ C(CN){-}CO \end{array} \!\!>\! NH$$

Methyl-3-Äthyl-3-cyclopropan-dicyan-1-2-dicarbonimid-1-2 — Dimethyl-3-3-cyclopropandicyan-1-2-dicarbonimid-1-2

gebildet wird und daß die $\beta$-$\beta$-Dimethyl-$\alpha$-$\gamma$-dibromglutarsäure[2])

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} CHBr.COOH \\ CHBr.COOH \end{array}$$

mittels alkoholischem Kali in

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} C(OC_2H_5).COOH \\ | \\ CH.COOH \end{array}$$

Dimethyl-3-3-oxäthyl-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2 übergeht.

---

[1]) Centralbl. **1901** (I), 57.

[2]) J. Chem. Soc. 79, 755.

Methode 4. Dreiringbildung aus einem Molekül durch Abspaltung von Natrium (Alkalimetallen) in 1, 3-Stellung.

Diese Methode hat zur Voraussetzung, daß sich am 1. und am 3. Kohlenstoffatom von Verbindungen Wasserstoff befindet, der sich, wie im Malonester, leicht durch Alkalimetalle ersetzen läßt. Der Ringschluß wird bewirkt, indem Halogene wie Brom und Jod mit den beiden Natriumatomen Brom- oder Jodnatrium bilden. Den Verlauf der Reaktion versinnbildlichen die Formeln:

$$H_2\left\langle\begin{array}{l} CNa\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\\ CNa\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\end{array}\right. + 2\,Br = H_2\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\\ \vert\\ C\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\end{array}\right. + 2\,NaBr;$$

ausgeschlossen ist jedoch nicht, daß das Halogenmolekül zunächst die Bildung von

$$H_2\left\langle\begin{array}{l} CNa\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\\ CBr\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\end{array}\right. + NaBr$$

$\alpha$-Brom-$\gamma$-Natriumpropan-$\alpha$-$\gamma$-$\gamma$-$\gamma$-tetracarbonsäureester bewirkt, und dieser nach der zweiten Methode unter Austritt von Bromnatrium in den Cyclopropantetracarbonester-1-1-2-2 übergeht.

Die Bildung von Monocarbonsäuren nach dieser Methode ist ausgeschlossen, von Di- und Tricarbonsäuren nur über die Tetracarbonsäuren möglich. Bei den Versuchen zu deren Bildung macht sich der Einfluß des tertiären und quartären Kohlenstoffatoms insofern bemerkbar, als die Verknüpfung der beiden Kohlenstoffatome 1 und 3 im

$$H_2C\left\langle\begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\\ CH\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\end{array}\right. \longrightarrow H_2\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\\ \vert\\ C\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Propantetracarbonsäureester zum Cyclopropantetracarbonsäureester

glatt ohne eine Nebenreaktion gelingt, bei den $\beta$-alkyl- oder arylsubstituierten Propanestern aber nur teilweise oder gar nicht gelingt.

Die monosubstituierten Ester wie:

$$CH_3.CH\begin{cases}CH(COOR)_2\\CH(COOR)_2\end{cases} \longrightarrow CH_3.CH\begin{cases}C(COOR)_2\\ |\\ C(COOR)_2\end{cases}$$

β-Methylpropantetracarbonsäureester, Methyl-3-cyclopropantetraester,

$$C_2H_5.CH\begin{cases}CH(COOR)_2\\CH(COOR)_2\end{cases} \longrightarrow C_2H_5.CH\begin{cases}C(COOR)_2\\ |\\ C(COOR)_2\end{cases}$$

β-Äthylpropantetracarbonsäureester, Äthyl-3-cyclopropantetraester,

$$C_6H_5.CH\begin{cases}CH(COOR)_2\\CH(COOR)_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_5.CH\begin{cases}C(COOR)_2\\ |\\ C(COOR)_2\end{cases}$$

β-Phenylpropantetracarbonsäureester, Phenyl-3-cyclopropantetracarbonester,

gehen in Form ihrer Dinatriumverbindungen durch Halogene zum Teil in die entsprechenden Cyclopropansäuren über, doch zeigte eine eingehende Untersuchung der Verknüpfungsvorgänge, daß sich neben den Ringestern noch der Äthantetracarbonsäureester:

$$\begin{matrix}CH(COOR)_2\\ |\\ CH(COOR)_2\end{matrix},$$

der Dicarbintetracarbonsäureester:

$$\begin{matrix}C(COOR)_2\\ \|\\ C(COOR)_2\end{matrix}$$

und Aldehyd, wie z. B. Benzaldehyd, vorfindet. Zunächst vertrat ich die Ansicht, daß die erwähnten Nebenprodukte aus den primär gebildeten cyclischen Estern entstanden seien; nachdem aber nachgewiesen werden konnte, daß diese Ester unter den gleichen Verhältnissen einen hohen Grad von Beständigkeit zeigen, nehme ich zur Zeit an, daß die Propan-

tetracarbonsäureester in **Alkylidenmalonester** und **Malonester** gespalten werden:

$$C_6H_5HC\begin{cases}CH\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}\\CH\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}\end{cases} \longrightarrow C_6H_5CH=C\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases} + CH_2\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}.$$

Durch Verknüpfung von Natriummalonester mittels Halogen entstehen dann nach den bekannten Gleichungen:

$$\begin{matrix}NaCH\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}\\|\\NaCH\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}CH\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}\\|\\CH\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}\end{matrix} + 2NaBr$$

Äthantetracarbonsäureester,

und

$$\begin{matrix}CNa\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}\\|\\CNa\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}C\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}\\\|\\C\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}\end{matrix}$$

Dicarbintetracarbonsäureester.

Die Entstehung des Aldehyds ist durch die **Hydrolyse** des betreffenden **Alkylidenmalonesters** zu erklären:

$$C_6H_5CH=C\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases} + OH_2 = C_6H_5CHO + CH_2\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases}.$$

Für die Richtigkeit der erörterten Annahme spricht das Verhalten derselben Propantetracarbonsäureester bei der Alkylierung, das in einem der nächsten Abschnitte zur ausführlichen Besprechung kommt.

Versuche, $\beta$-$\beta$-dialkylierte Propantetracarbonsäureester nach der vierten Methode zu Dialkyl-3-3-cyclopropantetracarbonsäureestern-1-1-2-2 zu schließen, hatten keinen Erfolg. Es konnten dabei nur Äthantetracarbonsäureester und Ketone, wie z. B. Aceton, gewonnen werden. Diese Tatsache zeigt den Einfluß der quartären Kohlenstoffatome im vollsten Lichte. Daß die Art und Zahl der Substituenten an diesem quartären Kohlenstoffatom für den Verlauf der Reaktion maßgebend sind, wird u. a. durch die interessante Tatsache bewiesen, daß die Dinatriumverbindung des

$$(ROOC)_2C{<}\begin{matrix}CH(COOR)_2\\CH(COOR)_2\end{matrix} \longrightarrow (ROOC)_2C{<}\begin{matrix}C(COOR)_2\\|\\C(COOR)_2\end{matrix}$$

Cyclopropanhexacarbonsäureester

Propanhexacarbonsäureesters, in dem das quartäre Kohlenstoffatom anstatt zweier Alkylreste zwei Carboxylreste trägt, glatt ohne das Auftreten der oben erwähnten Produkte in den geschlossenen Körper übergeführt werden kann.

C) Über das Verhalten und die Gewinnung der für den Aufbau von Cyclopropancarbonsäuren nach dem dritten Prinzip erforderlichen ω-ω-Propandi-, tri- und tetracarbonsäuren bezw. deren Ester, wie z. B.

1. $$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_2.COOR\\CH_2.COOR\end{matrix},$$

2. $$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_2COOR\\CH{<}\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\end{matrix},$$

3. $$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH(COOR)_2\\CH(COOR)_2\end{matrix}.$$

Die im vorhergehenden angestellten Betrachtungen über die Verhältnisse bei dem Aufbau von Cyclopropancarbonsäuren haben in verschiedenen Fällen gezeigt, daß tertiäre und hauptsächlich quartäre Kohlenstoffatome beim Aufbau des Dreiringes von einem Einfluß sind, wie wir ihn ähnlich beim Abbau des Dreiringes, beim Studium der Spaltungserscheinungen in der Cyclopropangruppe kennen lernten. Es interessierte mich fernerhin, über den Einfluß der tertiären und quartären Kohlenstoffatome auf das Verhalten der für den Aufbau von Cyclopropancarbonsäuren besonders wichtigen ω-ω-Propandi-, tri- und tetracarbonsäuren bei anderen chemischen Prozessen Kenntnisse zu sammeln, und ich dehnte die Untersuchung auf die Frage des Einflusses bei deren Gewinnung aus.

Mit den Herren A. Kempe und J. Sielisch habe ich Untersuchungen über die Stärke des Zusammenhanges zwischen den drei Trimethylenkohlenstoffatomen in den Tetraestern der Konfiguration

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH(COOR)_2\\CH(COOR)_2\end{matrix}$$

angestellt, mit der Absicht, festzustellen, wie weit die Festigkeit des Systems von der Art der Substituenten R und R′ des mittelständigen Kohlenstoffs abhängig ist. Aufschluß hierüber sollten geben:

1. die Verseifung der Ester mittels Alkalien,
2. das Verhalten der Mono- und Dinatriumverbindungen gegen Wasser usw.,
3. die Alkylierungsversuche,
4. die Bromierungsversuche.

Zur Betrachtung wurde zunächst der nicht substituierte Propantetracarbonsäureester herangezogen, über dessen Eigenschaften in mancherlei Richtung schon von Guthzeit und Dressel[1]) Untersuchungen vorliegen, ferner der β-Methyl-, β-Phenyl- und β-β-Dimethylpropantetracarbonsäureester.

Was das Verhalten wäßrigen Alkalien gegenüber anbetrifft, so lassen sich die vier genannten Ester über ihre Tetracarbonsäuren zu den entsprechenden Glutarsäuren verseifen,

$$\begin{array}{l}R\\R'\end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l}OH<(COOR)_2\\CH<(COOR)_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}R\\R'\end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l}CH(COOH)_2\\CH(COOH)_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}R\\R'\end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{array},$$

die Trimethylengruppe bleibt also intakt.

Die Mononatriumverbindungen der vier Ester verhalten sich Wasser und Säuren gegenüber in bezug auf die Trimethylengruppe beständig, wie aus dem Bildungsvorgang der Ester, bei dem sie als Zwischenprodukte auftreten, hervorgeht:

$$\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array} + NaHC<\!\!\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array} = \begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l}CNa(COOR)_2\\CH(COOR)_2\end{array},$$

$$\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l}CNa<\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\\CH<\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\end{array} + HCl = \begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l}H<\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\\H<\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\end{array}.$$

Aus dem Verhalten der Dinatriumverbindungen läßt sich ein verschiedener Grad von Beständigkeit der Tri-

[1]) Ann. Chem. 256, 18.

methylengruppe in den untersuchten Propantetracarbonsäureestern feststellen; während der Propantetracarbonsäureester in Form seiner Dinatriumverbindung

$$H_2C\left\langle\begin{array}{l}CNa(COOR)_2\\ CNa(COOR)_2\end{array}\right.$$

mit Wasser einfach Natronlauge und Ester,
beim Alkylieren $\alpha$-$\gamma$-Dialkylpropantetracarbonsäureester

$$H_2C\left\langle\begin{array}{l}CR(COOR)_2\\ CR(COOR)_2\end{array}\right.,$$

mit Brom oder Jod Cyclopropantetracarbonsäureester

$$H_2C\left\langle\begin{array}{l}C(COOR)_2\\ \;| \\ C(COOR)_2\end{array}\right.$$

gibt, die Trimethylengruppe somit intakt bleibt, zeigten die Dinatriumverbindungen der $\beta$-Monoalkyl- bezw. arylpropantetracarbonsäureester wie

$$CH_3.CH_2.CH\left\langle\begin{array}{l}CNa\left\langle\begin{array}{l}COOR\\ COOR\end{array}\right.\\ CNa\left\langle\begin{array}{l}COOR\\ COOR\end{array}\right.\end{array}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH\left\langle\begin{array}{l}CNa\left\langle\begin{array}{l}COOR\\ COOR\end{array}\right.\\ CNa\left\langle\begin{array}{l}COOR\\ COOR\end{array}\right.\end{array}\right.$$

mit Wasser: teilweise Hydrolyse zu Natriumhydroxyd und Ester, teilweise Zerfall in Natriumhydroxyd, Propyliden- bezw. Benzylidenmalonester und Malonester (Umkehrung des Bildungsvorganges),

$$C_6H_5CH\left\langle\begin{array}{l}CH\left\langle\begin{array}{l}COOR\\ COOR\end{array}\right.\\ CH\left\langle\begin{array}{l}COOR\\ COOR\end{array}\right.\end{array}\right. \rightleftarrows C_6H_5CH{=}C\left\langle\begin{array}{l}COOR\\ COOR\end{array}\right. + CH_2\left\langle\begin{array}{l}COOR\\ COOR\end{array}\right.,$$

beim Alkylieren teilweise die Bildung beständiger $\alpha$-$\beta$-$\gamma$-Trialkylpropan-$\alpha$-$\alpha$-$\gamma$-$\gamma$-tetracarbonsäureester, wie z. B.

$$CH_3.CH_2CH\left\langle\begin{array}{l}C(C_2H_5)(COOR)_2\\ C(C_2H_5)(COOR)_2\end{array}\right.,$$

zum Teil infolge des Verlaufs der Reaktion im Sinne der Gleichung

$$CH_3.CH_2CH\left\langle\begin{array}{l}CNa(COOR)_2\\ CNa(COOR)_2\end{array}\right. + JC_2H_5 + C_2H_5OH =$$

$$CH_3.CH_2.CH{=}C\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right. + C_2H_5NaC\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right. + C_2H_5ONa$$

das Auftreten von Spaltungsprodukten von Propylidenmonomalonester (bezw. Benzylidenmonomalonester) und Äthylmalonester,

beim Behandeln mit Brom oder Jod teilweise Ringschluß zu Cyclopropantetracarbonsäureestern und zum Teil Bildung von Alkylidenmalonester, wie z. B. Benzylidenmalonester und Äthantetracarbonsäureester oder Dicarbintetracarbonsäureester. Auch in diesem Falle dürfte zunächst die Spaltung in Alkylidenmalonester und Natriummalonester eingetreten sein und dann Verkettung des letzteren zu Äthan- und Dicarbintetracarbonsäureester stattgefunden haben.

$$C_6H_5CH\left\langle\begin{matrix}CNa(COOR)_2\\CNa(COOR)_2\end{matrix}\right. = C_6H_5CH{=}C\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right. + Na_2C\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right.,$$

$$\begin{matrix}Na_2C\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right.\\Na_2C\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right.\end{matrix} + 2Br \longrightarrow \begin{matrix}NaC\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right.\\|\\NaC\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right.\end{matrix} + 2Br = \begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right.\\\|\\C\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

$$+ 2 \text{ oder } 4BrNa.$$

Die $\beta$-$\beta$-Dialkylpropantetracarbonsäureester zeigen das Bestreben zur Auflösung der Trimethylengruppe in besonders hohem Maße, indem beim Behandeln der Dinatriumverbindung des $\beta$-$\beta$-Dimethylpropantetracarbonsäureesters mit Wasser nur Isopropylidenmalonester und Malonester neben Natronlauge nachgewiesen werden konnten:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\left\langle\begin{matrix}CNa(COOR)_2\\CNa(COOR)_2\end{matrix}\right. + 2H_2O =$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}C\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right. + H_2C\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right. + 2NaOH,$$

beim Umsetzen mit Jodäthyl gemäß der Gleichung

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\left\langle\begin{matrix}CNa(COOR)_2\\CNa(COOR)_2\end{matrix}\right. + JC_2H_5 =$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}C\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right. + C_2H_5CNa\left\langle\begin{matrix}COOR\\CCOR\end{matrix}\right. + JNa$$

nur Isopropylidenmalonester und Äthylmalonester, aber kein Tetraalkylpropantetracarbonsäureester gebildet wurden und beim Versetzen mit Brom sich kein Cyclopropantetracarbonsäureester, sondern nur Äthantetracarbonsäureester bildete.

Das Studium der Dinatriumverbindungen ergab neben dem Aufschluß über die Beständigkeit der Trimethylengruppe noch die Erkenntnis eines Zusammenhanges zwischen der Art des mittelständigen Kohlenstoffatoms und der Beweglichkeit der „reaktionsfähigen" Wasserstoffatome.

Es ließ sich feststellen, daß mit der Anzahl der Alkylgruppen die Geschwindigkeit der Bildung der Dinatriumverbindungen wächst.

Während nämlich der Propantetracarbonsäureester in ätherischer Lösung mit Natrium erst in ein bis zwei Tagen in die Dinatriumverbindung

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \Big> C \Big< \begin{matrix} CNa < (COOR)_2 \\ CNa < (COOR)_2 \end{matrix}$$

übergeht, verläuft die Reaktion mit dem $\beta$-Äthyl- und $\beta$-Propylpropantetracarbonsäureester in 12—15 Stunden, und mit dem $\beta$-$\beta$-Dimethylpropantetracarbonsäureester ist sie unter denselben Bedingungen schon nach ca. 6 Stunden beendet.

In Beziehung zu diesen Ergebnissen sind die Tatsachen zu setzen, daß bei Bestimmung des elektrischen Leitvermögens für die Glutarsäure[1]) K = 0,00473, für die substituierten Glutarsäuren K innerhalb der Grenzen 0,050 bis 0,0060, für die $\beta$-$\beta$-Dimethylglutarsäure der auffallend hohe Wert K = 0,0200 gefunden wurde, daß auch bei den zweibasischen Bernsteinsäuren die saure Natur mit der Anzahl der Alkylgruppen wächst

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C.COOH \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>C.COOH \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C.COOH$$
$$\vdots \qquad \longrightarrow \qquad | \qquad\qquad\qquad | \qquad ,$$
$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C.COOH \qquad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C.COOH \qquad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C.COOH$$

---

[1]) Ann. Chem. 292, 146.

und daß die gleiche Erscheinung bei den dreibasischen Tricarballylsäuren[1]) vorliegt.

Bei den Alkylierungsversuchen machte sich in bezug auf die Geschwindigkeit der Einführung der Alkyle insofern der Einfluß des mittelständigen Kohlenstoffatoms bemerkbar, als bei dem Propantetracarbonsäureester und den β-Alkylpropantetracarbonsäureestern die Reaktion lebhaft, bei dem β-β-Dimethylpropantetracarbonsäureester sehr träge verläuft. In Parallele ist zu setzen das Verhalten des Malonesters und Oxalessigesters:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right. \qquad CH_2\left\langle\begin{matrix}COOR\\CO.COOR\end{matrix}\right. .$$

Oxalessigester gibt schneller als Malonester die Natriumverbindung. Malonester läßt sich schneller alkylieren als der Oxalessigester und zum Vergleich mögen herangezogen werden die leichte Überführung der Essigsäure in essigsaures Natrium, aber die schwierige Gewinnung des Essigesters aus essigsaurem Natrium und Halogenalkylen, zwei Erscheinungen, die ebenfalls im Gegensatz zu dem Verhalten des Natriummalonesters stehen.

Zum Schluß der Betrachtung der Propantetracarbonsäureester möge noch Erwähnung finden, daß die Einführung eines Atoms Broms

bei dem Propantetracarbonsäureester leicht,
bei dem β-Phenylpropantetracarbonsäureester schwieriger
und bei dem β-β-Dimethylpropantetracarbonsäureester schwer

gelingt, und daß die Bildung des α-α-Dibrompropantetracarbonsäureesters gelungen ist, während bei Versuchen, den α-α-Dibrom-β-β-dimethylpropantetracarbonsäureester zu gewinnen, die Trimethylengruppe gespalten wurde und aus den Spaltungsprodukten Äthantetracarbonsäureester resultierte.

Einer Aufspaltung der Trimethylengruppe begegnete ich bei der Zusammenstellung der Literatur in einer Arbeit Michaels.[2]) Der genannte Forscher fand bei der Methylierung des β-Methylpropan-α-α-γ-tetracarbonsäureesters anstatt des

---

[1]) Auwers, Ber. 24, 2900.
[2]) Ber. 33, 3749.

erwarteten $\alpha$-$\beta$-Dimethylpropan-$\alpha$-$\alpha$-$\gamma$-tetracarbonsäureesters Mono- und Dimethylmalonester, deren Entstehung aus meinen obigen Erklärungen leicht verständlich wird.

## Gewinnung von Propancarbonsäuren.

Nachdem ich den Einfluß, den die Alkylgruppe am mittelständigen Kohlenstoffatom auf das Verhalten der Propancarbonsäuren ausüben, nach verschiedenen Richtungen hin betrachtet habe, wende ich mich der Schilderung des Einflusses dieser Gruppen bei der Bildung der (Propancarbon-)Säuren zu.

1. Polymerisation der Ester der Olefinmonocarbonsäuren der Acrylsäurereihe zu Alkylenglutarsäuren und deren hydrolytische Spaltung zu Propan-$\alpha$-$\alpha$-dicarbonsäuren und Aldehyden bezw. Ketonen.

Unter der Einwirkung von Natriumäthylat polymerisiert sich der Acrylsäureester zum Methylenglutarsäureester

$$\begin{array}{l} H_2C{=}CH.COOR \\ C\begin{cases} H \\ COOR \end{cases} \\ \| \\ CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} H_2C-CHH.COOR \\ | \\ C-COOR \\ \| \\ CH_2 \end{array},$$

der durch Hydrolyse in Glutarsäure und Formaldehyd gespalten werden kann.

Versuche von Pechmann hatten gezeigt, daß diese Polymerisation sehr glatt ohne Wärmezufuhr vor sich geht. Pechmann fand ferner, daß der Methylacrylsäureester oder Crotonsäureester $CH_3.CH{=}CH.COOR$ nur bei höheren Wärmegraden diese Erscheinung zeigt; mit Herrn Sielisch konnte ich feststellen, daß der Dimethylacrylsäureester auch beim Erwärmen keine Neigung zur Polymerisation hat.

Zum Vergleich sei hier angeführt, daß die Itaconsäureester der Konstitution

$$\begin{array}{l} H_2C{=}C-COOR \\ \qquad\ | \\ \qquad CH_2.COOR \end{array}$$

sich leicht polymerisieren, mir Polymerisationserscheinungen der Mono- und Dialkylitaconsäureester wie des Äthyliden-

bernsteinsäureesters und des Isopropylidenbernsteinsäureesters (Teraconsäureesters) nicht bekannt sind, daß der Methylenmalonester $CH_2=C(COOR)_2$ sich leicht polymerisiert im Gegensatz zu den Äthyliden- und Isopropylidenmalonestern, von denen Polymerisationsprodukte nicht beobachtet wurden.

2. Bildung von Propantricarbonsäureestern durch Addition von Malonester an die Ester der Olefinmonocarbonsäuren der Acrylsäurereihe.

Auch bei dieser Methode, die sich durch die Formelbilder

$$\underset{\displaystyle R'}{\overset{}{RC}}\!=\!CHCOOR + CH_2(COOR)_2 = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2COOR \\ CH\!<\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \end{matrix}$$

veranschaulichen läßt, ist ein Einfluß der Alkylgruppen zu bemerken, insofern als die Additionsfähigkeit des Malonesters um so geringer ist, je mehr Alkylgruppen vorhanden sind:

Methacrylsäureester[1])

$$H_2C=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-COOK \quad .$$

addiert leicht,

Crotonsäureester[2])

$$CH_3.HC=CH.COOR$$

verhältnismäßig leicht,

Dimethylacrylsäureester[3])

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH.COOR$$

schwierig. Malonester

3a) Bildung von Propantetracarbonsäureestern durch Addition von Malonester an die Ester der Olefindicarbonsäuren der Methylenmalonsäurereihe.

Für diese Bildungsweise gilt dasselbe wie für die eben besprochene.

Methylenmalonester und Malonester geben äußerst leicht Propantetracarbonsäureester

$$CH_2=C(COOR)_2 + CH_2(COOR)_2 = CH_2\!<\!\begin{matrix} CH(COOR)_2 \\ CH(COOR) \end{matrix} ,$$

---

[1]) Soc. 69, 1480.

[2]) Ber. 24, 2888; 33, 3748. [3]) Ber. 28, 1131.

indem bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Malonester hauptsächlich Propantetracarbonsäureester entsteht,

Äthylidenmalonester lagert Malonester an, aber schwieriger, denn aus Acetaldehyd und Malonester entsteht hauptsächlich der Äthylidenmalonsäureester und nur geringe Mengen von Äthylidendimalonester und die Bildung von $\beta$-$\beta$-Dimethylpropantetracarbonsäureester aus Isopropylidenmalonester und Malonester erfordert höheren Druck und längere Zeit. Daß die Art der Substituenten maßgebend ist, zeigt sich auch in diesem Falle, denn der

$$\begin{matrix} ROOC \\ ROOC \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix}$$

Äthantetracarbonsäureester

lagert im Gegensatz zum

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix}$$

Isopropylidenmalonester

leicht Malonester an.

3 b) Bildung von Propantetracarbonsäureestern aus Aldehyddihaloiden bezw. Ketondihaloiden und Mononatriummalonester.

Über diese Methode läßt sich kein hinreichend begründetes Urteil fällen, da zur Zeit nur der nach der Gleichung

$$H_2C<\!\!\begin{matrix} J \\ J \end{matrix} + \begin{matrix} NaHC<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \\ NaHC<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \end{matrix} = CH_2<\!\!\begin{matrix} CH<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \\ CH<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \end{matrix} + 2\,JNa$$

sich abspielende Vorgang untersucht worden ist; die Versuche mit Äthylidendihalogeniden und Dihalogenaceton aber noch ausstehen. Die Bildung des Propantetracarbonsäureester nach dem angegebenen Wege läßt sich nach Angaben von Guthzeit und Dressel[1]) sehr glatt vollbringen und ist in Parallele zu setzen mit der Synthese der Cyclopropantetracarbonsäureester nach Kötz und Stalmann[2]) aus

[1]) Ann. Chem. 256, 174.
[2]) Dies. Journ. [2] 68, 167.

$$H_2C\begin{matrix}\diagup J\\ \diagdown J\end{matrix} + \begin{matrix}NaC\begin{matrix}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{matrix}\\ |\\ NaC\begin{matrix}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{matrix}\end{matrix} = H_2C\begin{matrix}\diagup C\begin{matrix}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{matrix}\\ |\\ \diagdown C\begin{matrix}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{matrix}\end{matrix} + 2\,JNa$$

Methylenjodid und Dinatriumäthantetracarbonsäureester.

D) Über das Verhalten und die Gewinnung der zum Aufbau der $\omega$-$\omega$-Propandi-, tri- und tetracarbonsäuren bezw. Ester dienenden Olefinmonocarbonsäuren der Acrylsäurereihe und Olefindicarbonsäuren der Methylenmalonsäurereihe.

In den vorhergehenden Abschnitten habe ich versucht, den Einfluß tertiärer und quartärer mit Alkylgruppen versehener Kohlenstoffatome im Verhalten und bei der Bildung von Cyclopropancarbonsäuren einerseits, von Propancarbonsäuren andererseits zu schildern; es erübrigt noch anzuführen, inwieweit sich dieser Einfluß noch bei den für die Darstellnng der Propancarbonsäuren in Frage kommenden Olefinmonocarbonsäuren der Acrylsäurereihe $CH_2{=}CH.COOR$ und den Olefindicarbonsäuren der Methylenmalonsäurereihe $CH_2{=}C(COOR)_2$ geltend macht.

Über das Verhalten der Säuren beider Arten ist bei den Besprechungen ihrer Verwendung zum Aufbau zu Propancarbonsäuren und Cyclopropancarbonsäuren u. a. bereits erwähnt worden, daß bei der Anlagerung von Malonester an die Olefinmono- und -dicarbonsäuren und Diazoessigester an die Monocarbonsäuren:

$$\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C{=}CH.COOR + CH_2(COOR)_2 = \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}\diagup CH.COOR\\ \diagdown C(COOR)_2\end{matrix},$$

$$\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C{=}C(COOR)_2 + CH_2(COOR)_2 = \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>R\begin{matrix}\diagup C(COOR)_2\\ \diagdown C(COOR)_2\end{matrix},$$

$$\begin{matrix}\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C\\ \|\\ ROOC.HC\end{matrix} + \begin{matrix}CH.COOR\\ \diagup\diagdown\\ N{=}N\end{matrix} = \begin{matrix}\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C\text{---}CH.COOR\\ |\qquad\quad |\\ ROOC.HC\quad N\\ \diagdown\ \diagup\\ N\end{matrix} =$$

$$\begin{matrix}\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C\\ |\\ ROOC.HC\end{matrix}\!\!>CH.COOR + N_2$$

die Radikale für das Gelingen der Umsetzung von Bedeutung sein können. Hier mögen — wie früher

bei den Cyclopropancarbonsäuren und Propancarbonsäuren — die Erscheinungen kurz gestreift werden, bei denen es sich um Spaltungen, d. h. Loslösung des charakteristischen Kohlenstoffatoms von einem anderen Kohlenstoffatom handelt. Es kommt lediglich die Hydrolyse in Betracht und dabei scheiden die Olefinmonocarbonsäuren aus, da sie entweder Oxysäuren geben oder die Hydrolyse erst durch schmelzende Alkalien bewirkt wird. Bei den Olefindicarbonsäuren konnte ich feststellen, daß die Hydrolyse um so leichter geht, je mehr Alkylgruppen vorhanden sind, indem Isopropylidenmalonester leichter gespalten wird als Äthylidenmalonester.

Die Umkehrung der Reaktion

$$(CH_3)_2C{=}C(COOR)_2 + H_2O = (CH_3)_2CO + CH_2(COOR)_2$$

führt zu dem Weg der Bildung.

Für die Gewinnung der zweibasischen Säuren gilt der Satz, daß mit der Zunahme an Alkylgruppen am Carbonyl die Schwierigkeit zunimmt.

Formaldehyd reagiert leicht, Acetaldehyd und Benzaldehyd schwerer, Aceton sehr schwer mit Malonester.

Für die Einwirkung dieser Carbonylverbindungen auf $CH_3$- bezw. $CH_2$-gruppen mit einem Carboxyl konnten Gesetzmäßigkeiten nicht aufgestellt werden, da zu vergleichende Versuchsreihen nicht vorhanden sind, wie z. B. die Ergebnisse der Reaktion der obigen Aldehyde bezw. Ketone auf Essigester oder Bernsteinsäureester. Auch die Reaktionen nach dem Schema

$$\begin{matrix}R' \\ R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}Hlg \\ Hlg\end{matrix} + Na_2C<\!\!\begin{matrix}COOR \\ COOR\end{matrix} = \begin{matrix}R' \\ R\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}COOR \\ COOR\end{matrix}$$

lassen kein endgiltiges Urteil zu, da nur Methylenjodid und Benzalchlorid nach dieser Richtung hin untersucht sind.

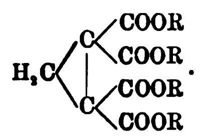
---

## Experimenteller Teil.

Die für die Versuche wichtigsten Verbindungen sind der Propantetracarbonsäureester-1·1-3-3, der Äthyl-2-propantetracarbonsäureester-1·1-3-3, der Phenyl-2-propantetracarbonsäureester-1-1-3-3 und der Dimethyl-2-2-propantetracarbonsäureester-1-1-3-3.

---

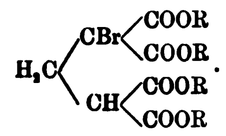
### 1. Cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2,



(Bearbeitet von **J. Sielisch.**)

Als Ausgangsmaterial diente der nach Knoevenagel[1]) aus Formaldehyd und Malonester gewonnene Propantetracarbonsäureester-1-1-3-3. Über den Brom-1-propantetracarbonsäureester-1-1-3-3 bildet er unter Bromwasserstoffabspaltung den Cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2.

#### Darstellung des Brom-1-propantetracarbonsäureesters-1-1-2-2,



11,1 g Propantetracarbonsäureester wurden im Auwersschen Bromierungsapparate mit 5,4 g = 1,7 ccm Brom unter Eiskühlung auf einmal versetzt, gut durchgerührt und aus dem Eis herausgenommen. Alsbald auftretende Glasbläschen zeigten den Beginn der Bromierung an und nach kurzer Zeit war die Bromfarbe verschwunden. Der Bromwasserstoff wurde durch einen Kohlensäurestrom entfernt. Analysenrein ließ der Körper sich wegen seiner Zersetzung bei der Destillation nicht gewinnen.

---

[1]) Ber. 27, 2346.

**Ringschluß zum Cyclopropantetracarbonsäureester.**

Der so erhaltene Monobrompropantetracarbonsäureester wurde mit dem Zweifachen der berechneten Menge von methylalkoholischem Ammoniak versetzt und gut verstopft eine Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks und Methylalkohols im Vakuum hinterblieb ein Kristallgemisch von Ammoniumbromid und Cyclopropantetracarbonsäureester. Der letztere wurde mit Äther aufgenommen und daraus in gut ausgebildeten Kristallblättchen vom Schmelzp. 43° erhalten. Es lag demnach der von Guthzeit[1]) schon aus Dinatrium-1-3-propantetracarbonsäureester-1-1-3-3 und Jod erhaltene cyclische Tetraester vor.

$$H_2C\begin{cases} CBr(COOR)_2 \\ CH(COOR)_2 \end{cases} + NH_3 \searrow$$

$$H_2C\begin{cases} CNa(COOR)_2 \\ CNa(COOR)_2 \end{cases} + 2\,J \nearrow \quad H_2C\begin{cases} C(COOR)_2 \\ | \\ C(COOR)_2 \end{cases}.$$

---

## II. Äthyl-3-propantetracarbonsäureester-1-1-2-2,

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\begin{cases} C(COOR)_2 \\ | \\ C(COOR)_2 \end{cases}.$$

(Bearbeitet von **A. Kempe.**)

### Darstellung des Propylidenmalonesters,

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix}.$$

Ein Gemenge von 20 g Malonester (1 Mol.), 10,9 g Propionaldehyd (2 Mol.) und ca. 20 g Essigsäureanhydrid ($1^1/_2$ Mol.)

---

[1]) Ann. Chem. 256, 194.

wurde in einer Druckflasche 15—16 Stunden lang in einem Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach Entfernung der Essigsäure mit Wasser und calcinierter Soda wird das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser nachgewaschen. Die Spülflüssigkeit wurde ausgeäthert, in gleicher Weise gewaschen, die ätherische Schicht abgehoben, mit der Hauptmenge vereinigt, getrocknet und im Vakuum mehrmals destilliert. Es ging eine wasserhelle Flüssigkeit in einer Ausbeute von 90% der Theorie über. Siedepunkt bei 12 mm 115°—125° (Hauptmenge bei 123°).

0,2122 g Substanz gaben 0,4646 g $CO_2$ und 0,1554 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 60,00 | 59,71 % |
| H | 8,00 | 8,2 „. |

Durch konz. Ammoniaklösung wird der Ester nach mehrtägigem Schütteln teils verseift, teils in Propianaldehyd und Malonamid gespalten.

## Darstellung des Propylidendimalonesters,

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} CH \!<\! \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \\ CH \!<\! \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \end{matrix}$$

durch Anlagerung von Natriummalonester an Propylidenmalonester. Der hierzu erforderliche Mononatriummalonester wurde aus 8 g Malonester und 1,14 g Natrium in trockenem Äther dargestellt. Die breiige Masse geht beim Hinzufügen von 10 g Propylidendimalonester unter geringer Wärmeentwicklung bald in Lösung. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, abgehoben, getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit siedet unter 12 mm Druck bei 195°—205°.

0,1429 g Substanz gaben 0,2959 g $CO_2$ und 0,0968 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{17}H_{28}O_8$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 56,66 | 56,54 % |
| H | 7,77 | 7,58 „. |

Darstellung des Äthyl-3-cyclopropantetracarbonsäureesters-1-1-2-2

durch Einwirkung von Brom oder Jod auf die Dinatriumverbindung des Propylidendimalonesters:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CNa(COOR)_2 \\ CNa(COOR)_2 \end{matrix} + 2\,J = \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} C(COOR)_2 \\ | \\ C(COOR)_2 \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Der Dinatriumpropylidendimalonester bildet sich ohne Zusatz von Alkohol leicht unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in ca. 10 Stunden, wenn man die berechnete Menge drahtförmigen Natriums (3,04 g) in trockenem Äther suspendiert und den Propylidendimalonester (23,7 g) hinzugibt. Die Überführung der Natriumverbindung in den entsprechenden Dreiring geschah mit Brom oder Jod. Ersteres gelangte bei den späteren Darstellungen ausschließlich zur Verwendung, da sich bei seiner Verwendung das Ende der Reaktion leichter erkennen und eventuell überschüssiges Brom besser als Jod durch Auswaschen entfernen ließ. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung vorgenommen und das Brom allmählich zugetröpfelt (auf 3,04 g Natrium 10,53 g Brom). Die nach Beendigung des Vorganges mit Wasser gewaschene und in Äther aufgenommene Flüssigkeit zeigte sich nach dem Verdunsten resp. Abdestillieren des Äthers als gelbes, dickflüssiges Öl, aus dem sich nach Wochen in langsam wachsender Menge Kristalle vom Dicarbintetracarbonsäureester (Schmelzp. 56°) abschieden. Die Bildung dieses Esters muß, da die Cyclopropantetracarbonsäureester beständige Verbindungen sind, so erklärt werden, daß sich von dem Propylidendimalonester Malonester abspaltet und in Form seiner Natriumverbindung durch Brom in den Dicarbintetracarbonsäureester verwandelt:

$$\begin{matrix} Na_2C(COOR)_2 \\ Na_2C(COOR)_2 \end{matrix} + 4\,Br = 4\,BrNa + \begin{matrix} C(COOR)_2 \\ \| \\ C(COOR)_2 \end{matrix}.$$

Ca. 6 ccm des Öles wurden im Vakuum (12 mm) der Destillation unterworfen; bei 170° trat Zersetzung ein, die sich mit dem Steigen der Temperatur verstärkte. Es wurden drei Fraktionen gesondert:

Fraktion I: 140°—190°, (1 ccm),
„ II: 190°—210°, (1 ccm),
„ III: 211°—240°, (2 ccm),

bei 211° ging ziemlich konstant die größte Menge über. Fraktion II wurde nach einigen Stunden fest und gab nach mehrmaliger fraktionierter Kristallisation aus Alkohol-Äther in geringer Menge Äthantetracarbonsäureester vom Schmelzp. 76° und in der Hauptmenge Dicarbintetracarbonsäureester. In Fraktion III befand sich der Methyl-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2, wie aus dem folgenden hervorgeht.

Substanz der dritten Fraktion wurde mit konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung mehrere Tage lang kräftig geschüttelt. Das Ammoniumsalz wurde mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Säure schließlich im Vakuumexsikkator konzentriert und getrocknet. Sie stellt eine rotbraune, zähflüssige, stark nach Fettsäure riechende Masse dar; die Analysen ihres Silbersalzes stimmen auf die Methyl-3-cyclopropantetracarbonsäure-1-1-2-2.

1. 0,2374 g Substanz gaben 0,1520 g Ag.
2. 0,0549 g Substanz gaben 0,0351 g Ag.

| | Berechnet für $C_9H_6O_8Ag_4$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| Ag | 64,08 | 64,02 | 63,93 %. |

Zur Gewinnung der Äthyl-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2 wurde Substanz der dritten Fraktion mit alkoholischem Kali (auf 1 Mol. Ester 6 Mol. Kali) verseift. Bei der Vereinigung des Esters mit dem alkoholischen Kali fällt sofort das Estersalz in schön glänzenden, feinen Nadeln aus, die beim Erhitzen des Gemenges zur weiteren Verseifung verschwinden. Nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet. Im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wird die Masse mit konzentrierter Salzsäure nahezu eingedampft, mit Wasser verdünnt und drei Tage lang mit Äther extrahiert. Durch das Bleisalz gereinigt, stellte die Dicarbonsäure eine so wenig zur Kristallisation neigende, schwachrotbraune Masse dar, daß sie nicht zur Analyse gelangen konnte.

Eine noch weitere Reinigung sollte durch die Esterifizierung erreicht werden. Der Ester siedet jedoch nach geringem Vorlauf im Vakuum von 12 mm bei 185°—195° unter Zersetzung, so daß auch hier eine Analyse aussichtslos war.

Erst das Verseifungsprodukt dieses Esters mit konzentrierter Salzsäure stellte eine weiße, leicht zerfließliche, kristallinische Masse dar; das Silbersalz wurde analysiert, ergab aber nur annähernd stimmende Resultate:

1. 0,1624 g Substanz gaben 0,0929 g Ag.
2. 0,1271 g Substanz gaben 0,0724 g Ag.

| | Berechnet für $C_7H_8O_6Ag_2$: | Gefunden: 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| Ag | 58,04 | 57,21 | 56,96 %. |

## Verhalten der Äthyl-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2 bei der Destillation.

In Analogie mit der Methyl-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2, die nach Kötz und Stalmann[1]) bei der Destillation primär in die Methylparaconsäure übergeht, ist zu erwarten, daß die Äthyl-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2 in folgender Weise Umlagerung eingeht:

$$CH_3.CH_2.CH\langle\begin{matrix}CH.COOH\\|\\CH.COOH\end{matrix},$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix}CH_3.CH_2.CH{=}C.COOH\\ \qquad\qquad |\\ \qquad\qquad CH_2.COOH\end{matrix},$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix}CH_3.CH_2.CH\ .\ CH.COOH\\ \quad |\qquad\quad |\\ \quad O.CO.CH_2\end{matrix} + H_2O$$

Äthylparaconsäure.

Ca. 0,5 g der Säure wurden zu diesem Zweck in einem Fraktionierkölbchen erhitzt. Die Masse schmolz allmählich unter Zersetzung. An dem oberen Teile des Kölbchens setzten sich bei ca. 80° Kristalle ab, die bei 82°—84° wieder schmolzen und somit annähernd den Schmelzp. 85° der Äthylparaconsäure zeigten. Nachdem schließlich nur wenige Tropfen übergegangen waren, erfolgte Verharzung. Während die Äthyl-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2 leicht löslich in Wasser ist, zeichnete sich das Destillationsprodukt durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Da es fernerhin in der Kälte und nach längerem Stehen nicht erstarrte, Permanganat entfärbte, leicht löslich in

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 181.

Äther und Alkohol war, mochte die nach Delisle[1]) durch Erhitzen der Äthylparaconsäure neben dem Caprolacton entstehende Hydrosorbinsäure[2]) $CH_3.CH_2.CH=CH.CH_2.COOH$ vorliegen, deren Analyse wegen Mangel an Material undurchführbar war.

Alkylierung des Äthyl-2-propantetracarbonsäureesters-1-1-3-3 zum Triäthyl-1-2-3-propantetracarbonsäureester-1-1-3-3,

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} C(C_2H_5)(COOR)_2 \\ C(C_2H_5)(COOR)_2 \end{matrix} .$$

Zu 8 g Propylidendicarbonsäureester in alkoholischer Lösung wurde die nötige Menge Natrium gegeben und allmählich mit Jodäthyl im Überschuß versetzt. Heftige Reaktion zeigte, daß die Alkylierung viel leichter vor sich geht als bei dem isomeren Dimethyl-2-2-propantetracarbonsäureester-1-1-3-3. Nachdem das Gemenge zwei Stunden lang auf 80° erhalten war, wurde der Alkohol abgetrieben, das Gemenge schwach angesäuert, mit wäßriger Natriumcarbonatlösung zur Entfernung von etwas freiem Jod kräftig geschüttelt, wiederum angesäuert und ausgeäthert. Die Destillation ergab zu $^1/_3$ eine Fraktion 105°—125° bei 12 mm Druck, die, wie die Untersuchung zeigte, aus Propylidenmalonester und Äthylmalonester bestand, zu $^1/_3$ unter Zersetzung eine Fraktion 195°—230°, der dritte Teil verharzte. Die zweite Fraktion war nicht analysenrein zu gewinnen; daß alkylierter Ester vorlag, erwies die Behandlung mit konz. wäßriger Ammoniaklösung, die zu Äthylmalonamid vom Schmelzp. 208° führte. Die aber noch offene Frage, ob Mono- oder Dialkylierungsprodukt vorlag, fand ihre Beantwortung durch die Analyse des Verseifungsproduktes.

$\alpha$-$\beta$-$\gamma$-Trimethylglutarsäure,

$$C_2H_5.CH \!<\!\! \begin{matrix} CH(C_2H_5)\,COOH \\ CH(C_2H_5).COOH \end{matrix} .$$

Ca. 1 g der als Trimethylpropantetracarbonsäureester angesprochenen Verbindung wurde drei Tage lang mit konz.

[1]) Ann. Chem. 255, 61.

[2]) Ann. Chem. 161, 305.

Salzsäure unter wiederholtem Einleiten von Chlorwasserstoffgas verseift. Das zähe, braune Verseifungsprodukt war nach der Reinigung durch das Bleisalz eine gelbe, dickflüssige Masse, die nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator ein nur schwaches Kristallisationsvermögen zeigte. Die Silbersalzanalyse gab stimmende Werte:

0,1077 g Substanz gaben 0,0543 g Silber.

| | Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4Ag_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ag | 50,21 | 50,40 %. |

---

## III. Trichlormethyl-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2,

$$CCl_3.CH\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right. \\ | \\ C\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right.\end{array}\right. .$$

(Bearbeitet von **G. Kayser.**)

### Darstellung des Trichloräthylidenmalonesters,

$$CCl_3.CH{=}C\left\langle\begin{array}{l}COOR\\COOR\end{array}\right. .$$

Die besten Ausbeuten — bis zu 58 % der Theorie — dieser von Komnenos[1]) beschriebenen Verbindung wurden durch vier- bis fünfstündiges Kochen von 50 g malonsaurem Äthyl, 44 g Chloral und etwa 75 g Essigsäureanhydrid im Ölbad von 160° erzielt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert. Bei 160°—165° ging der Ester über, der durch zweimalige Destillation völlig rein erhalten werden konnte. Es hinterblieb ein stark verharzter Kolbenrückstand; aus den gesammelten Vorläufen wurden weitere, nicht unbeträchtliche Mengen Esters erhalten.

Verseifung des Trichloräthylidenmalonesters zur $\gamma$-Trichlorcrotonsäure: $CCl_3.CH:CH.COOH$.

10 g des Esters wurden unter Rückfluß mit 20 ccm 27 prozent. Salzsäure in etwa 14 Stunden bis zur völligen

---

[1]) Ann. Chem. 218, 169.

Lösung gekocht. Die hellgelbe Lösung wurde zum Kristallisieren gebracht, es schieden sich nach einigen Monaten derbe Kristalle aus. Sie wurden auf Tonstücken gepreßt, dann in wenig heißem Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die abgeschiedene Säure zeigte nach langem Trocknen im Vakuumexsikkator den Schmelzp. 119°.

0,1186 g Substanz gaben 0,1610 g $CO_2$ und 0,041 g $H_2O$.
0,1642 g Substanz gaben 0,2432 g AgCl.

| | Berechnet für $C_4H_3O_2Cl_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 37,31 | 37,02 % |
| H | 3,83 | 3,87 „ |
| Cl | 36,75 | 36,62 „. |

## Bildung des Trichloräthylidenmalonesters aus Trichloräthylidenmalonesters und Natriummalonester.

$$CCl_3CH{=}C\langle{}^{COOR}_{COOR} + CH_2\langle{}^{COOR}_{COOR} = CCl_3CH\langle{}^{CH\langle{}^{COOR}_{COOR}}_{CH\langle{}^{COOR}_{COOR}}.$$

Nach den Angaben Michaels[1]) wurden zu 15 g Malonester in ätherischer Auflösung 2 g Natrium gebracht. Bald schied sich der Natriummalonester als weiße Masse ab. Durch Schütteln und Zerdrücken der größeren Brocken ließ sich die Umsetzung wesentlich beschleunigen. Immerhin erwies es sich als vorteilhaft, das Gemisch mehrere Stunden lang sich selbst zu überlassen. Es wurde dann unter guter Kühlung zu dem Natriummalonester die berechnete Menge von 25 g des Trichloräthylidenmalonesters gebracht. Alsbald erfolgte eine heftige Reaktion, die bei zu schnellem Hinzufügen des Esters den Äther zum Sieden brachte. Der Natriummalonester setzte sich mit dem ungesättigten Ester zu dem schönen orange gefärbten Natriumsalz des Trichloräthylidendimalonesters um. Nach etwa vier Stunden war der Prozeß beendet. Durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde der Ester frei gemacht. Die ätherische Schicht wurde abgehoben und mit Chlorcalcium oder Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl. Es erwies

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 349; 43, 385; 45, 55.

sich als unmöglich, dasselbe im Vakuum zu fraktionieren. Sobald die Temperatur auf etwa 60° kam, trat Zersetzung ein; der Manometerstand sank und das Öl färbte sich nach und nach schwarz. Destillationsprodukte ließen sich nicht isolieren.

### Darstellung der β-Trichlormethylglutarsäure,

$$CCl_3.CH\begin{cases}CH_2\,COOH\\CH_2.COOH\end{cases}.$$

Etwa 15 g des rohen Trichloräthylidendimalonesters wurden mit einem Überschuß (40 ccm) 27 prozent. Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Nach 8—10 Stunden hatte sich der Ester gelöst, aus dem Gemisch kristallisierte nach längerer Zeit eine derbe Kristallmasse aus. Die Kristalle wurden abgesaugt, in heißem Wasser gelöst und die Lösung zur Beseitigung der vorhandenen Salzsäure unter Zusatz geglühter Tierkohle gekocht. Die Säure schied sich gut ab und zeigte nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelp. 159°. Aus Benzol scheidet sie sich in perlmutterglänzenden Blättchen ab.

0,1744 g Substanz gaben 0,1836 g $CO_2$ und 0,0488 g $H_2O$.
0,1208 g Substanz gaben 0,2066 g AgCl.
0,1019 g Substanz gaben 0,1762 g AgCl.

| | Berechnet für $C_6H_7O_4Cl_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 28,87 | 28,71 % |
| H | 2,82 | 2,87 „ |
| Cl | 42,65 | 42,28 „ |
| | | und 42,75 „ . |

### Bromierung des Trichloräthylidendimalonesters.

In eine Lösung von 35 g des rohen Trichloräthylidendimalonesters in trocknem Äther wurde unter guter Kühlung die berechnete Menge Broms für die Dibromverbindung eingetragen. Die Aufnahme von Brom unter Bromwasserstoffabspaltung geschah nur langsam. Es wurde das Gemisch einige Zeit erwärmt und dann mit Quecksilber und Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Aus der getrockneten ätherischen Schicht blieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein leicht gelb gefärbtes, angenehm riechendes Öl zurück. In einem Falle gelang die Kristallisation; der Schmelzpunkt war 27°, nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator 46°. Eine Halogen-

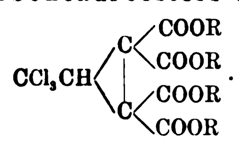
bestimmung der Kristalle ergab, daß bereits Bromwasserstoffabspaltung aus primär gebildeten Monobromprodukten eingetreten war.

Der monobromierte Ester hätte ein Gesamthalogengehalt von 35,26 % (20,13 % Cl + 15,13 % Br), der dibromierte einen solchen von 43,84 % (17,51 % Cl + 26,33 % Br) aufweisen müssen. Auf 100 Teile angewandte Substanz hätten dem 116,94 bezw. 132,68 Teile Halogensilber entsprochen.

0,2668 g Substanz waren zur Analyse verwendet, hätten also 0,312 g oder 0,354 g Halogensilber ergeben müssen; es wurden aber nur 0,2584 g erhalten.

Die Vermutung, es könne Ringschluß zum Trichlormethyl-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2 eingetreten sein, bestätigte sich. Auch die oben angegebene Analyse sprach dafür. Cl berechnet 23,77 %, gefunden 23,95 %. Daß der offene Ester nicht mehr vorlag, zeigte sich an dem indifferenten Verhalten der ätherischen Lösung der Kristalle gegen Natrium und Brom. Der niedrige Schmelzpunkt des Rohproduktes dürfe wohl in der Anwesenheit gebromter Produkte seine Erklärung finden.

1. Darstellung des Trichlormethyl-3-cyclopropantetracarbonsäureesters-1-1-2-2,




Bei der weiteren Gewinnung dieses Esters wurde in der Weise verfahren, daß auf 35 g rohen Ausgangsmaterials in ätherischer Lösung die berechnete Menge Brom (12,5 g) zur Einwirkung gebracht wurden. Das Gemisch blieb dann zwei Tage lang stehen und wurde mit Natriumbicarbonat oder Sodalösung vorsichtig neutralisiert. Der Äther wurde verjagt und das Öl mit einem reichlichen Überschuß sehr verdünnter Kalilauge auf der Schüttelmaschine behandelt. Wurde die Kalilauge höher als 10prozentig angewandt, so trat — wahrscheinlich durch die nunmehr eintretende Reaktion der $CCl_3$-Gruppe — völlige Verharzung ein. Nach vierstündigem Schütteln hatte sich das Öl in erbsengroße Kristallmassen verwandelt. Die Kalilauge war dunkelbraun gefärbt und zeigte nach dem

Ansäuern das Vorhandensein von Bromkalium. Die Kristalle wurden abgesaugt und unter Zusatz von Tierkohle aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Nach dem Trocknen zeigten sie den Schmelzpunkt 48°. In Wasser sind sie unlöslich.

0,1582 g Substanz gaben 0,2478 g $CO_2$ und 0,0664 g $H_2O$.
0,2046 g Substanz gaben 0,1950 g AgCl.
0,2242 g Substanz gaben 0,2184 g AgCl.

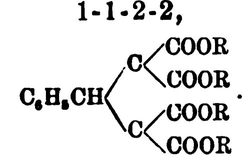
| | Berechnet für $C_{16}H_{21}O_8Cl_3$: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|
| C | 42,90 | 42,65 | — | % |
| H | 4,73 | 4,69 | — | „ |
| Cl | 23,77 | 23,57 | 23,53 | „ . |

2. Darstellung des Trimethyl-3-cyclopropantetracarbonsäureesters-1-1-2-2 aus dem Dinatriumsalz des Trichlormethyl-2-propantetracarbonsäureesters-1-1-3-3 und Brom.

20 g Ester in ätherischer Lösung wurden unter Kühlung mit einer Lösung von 2,05 g Natrium in Alkohol versetzt. Das Natriumsalz schied sich zum großen Teil als dunkelbraune Masse ab. Hierzu wurde langsam die berechnete Menge (7,12 g) Brom gebracht. Die ätherische Flüssigkeit wurde farblos; es schied sich Bromnatrium ab. Nach dem Vertreiben des Äthers erstarrte das Öl im Vakuumexsikkator nach längerer Zeit zu einem Kristallbrei. Die hieraus durch zweimaliges Umkristallisieren gewonnenen Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 48°.

---

## IV. Phenyl-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2,




(Bearbeitet von J. Sielisch.)

Als Ausgangsmaterial diente der von Kötz und Stalmann[1]) beschriebene β-Phenylpropantetracarbonsäure-

[1]) Dies Journ. [2] 68, 161.

ester, aus dem über den α-Brom-β-Phenylpropantetracarbonsäureester der Phenyl-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2 gewonnen wurde.

### β-Phenylpropantetracarbonsäureester.

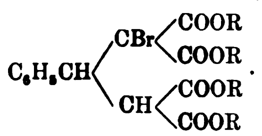
Die Darstellungsmethode sei wegen einiger neuer Beobachtungen hier kurz wiederholt: das in Drahtform gebrachte Natrium wird unter trocknem Äther mit der nötigen Menge Malonester versetzt und nach beendeter Reaktion der Benzylidenmalonester unter Umschütteln zugefügt. Nach 10—12 Stunden wird der Äther auf dem Wasserbade so lange abdestilliert, als der Inhalt des Kolbens die Temperatur von 50° nicht überschreitet. Destillierte man bei höheren Temperaturen, so zeigte sich bei der Weiterverarbeitung, daß die Bildung von β-Phenylpropantetracarbonsäureester fast vollständig ausgeblieben war. Die erkaltete Lösung wird in verdünnte Schwefelsäure gegeben, die ätherische Schicht abgehoben und getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum wurde eine fast quantitative Ausbeute von β-Phenylpropiontetracarbonsäureester, der unter 11 mm Druck bei 224°—228° unzersetzt als dickflüssiges gelbes Öl siedet, erhalten. Auch die Verseifung des Esters wurde wiederholt und ergab die β-Phenylglutarsäure vom Schmelzp. 138°.

Es ist somit bewiesen, daß der β-Phenylpropantetracarbonsäureester beständig ist und ohne Zerfall destilliert, wodurch sowohl die Behauptung Vorländers[1]), daß der Benzolbismalonester ohne Beihilfe von Agentien, nur unter dem Einfluß der Temperaturerhöhung, Addentendissoziation in Benzalmalonester und Malonester erleidet, als auch die Behauptung Staudingers[2]), der Phenylpropantetracarbonsäureester zerfalle bei der Destillation in Benzalmalonester und Malonester sich als nicht richtig erweist.

---

[1]) Ann. Chem. 345, 162.
[2]) Ann. Chem. 341, 110.

### Darstellung des $\alpha$-Brom-$\beta$-Phenylpropantetracarbonsäureesters,

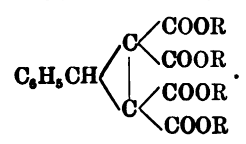



Die Darstellung erfolgte analog der Darstellung des oben beschriebenen $\alpha$-Brompropantetracarbonsäureesters. Aus 17 g Phenylpropantetracarbonsäureester und 6,7 g = 2,1 ccm Brom resultierten ca. 20 g des von Bromwasserstoff befreiten $\alpha$-Brom-$\beta$-Phenylpropantetracarbonsäureesters. Beim Versuche einer Destillation trat gänzlicher Zerfall ein; deshalb wurde vom Rohprodukt, nachdem es noch im Vakuumexsikkator über Natriumhydroxyd die Nacht hindurch gestanden hatte, eine Brombestimmung gemacht.

0,5031 g Substanz gaben 0,2037 g AgBr.

| | Berechnet für $C_{21}H_{27}O_8.Br$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 16,41 | 17,23 %. |

### Ringschluß zum Phenyl-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2,




Analog dem Brompropantetracarbonsäureester wurde der $\alpha$-Brom-$\beta$-Phenylpropantetracarbonsäureester mit dem Doppelten der erforderlichen Menge methylalkoholischen Ammoniaks versetzt und gleichfalls eine Stunde lang stehen gelassen. Beim Verdunsten des Ammoniaks und Methylalkohols erwies sich in diesem Falle das Produkt als noch stark bromhaltig. Es wurde weitere zwei Stunden lang mit überschüssigem methylalkoholischem Ammoniak behandelt, wieder von Alkohol und Ammoniak befreit, mit Äther digeriert, vom Ammoniumbromid getrennt und zweimal im Vakuum destilliert. Die Flüssigkeit siedet glatt unter 11 mm Druck bei 228°. Da der Siedepunkt des $\beta$-Phenylpropantetracarbonsäureesters gleichfalls unter 11 mm bei 224°—228° liegt, so zeigt sich auch hier die wiederholt

beobachtete Erscheinung, daß die offenen und zum Dreiring geschlossenen Ester fast gleiche Siedepunkte besitzen.

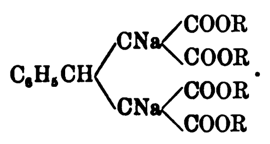
0,1647 g Substanz gaben 0,3752 g $CO_2$ und 0,0948 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{21}H_{26}O_8$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 62,03 | 62,11 % |
| H | 6,45 | 6,44 „ . |

Den Beweis für die ringförmige Konstitution dieses Esters lieferte die Verseifung zur Phenyl-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2.

2,5 g des β-Phenylcyclopropantetracarbonsäureesters wurden zuerst mit alkoholischem Kali sechs Stunden lang unter Rückfluß verseift und sodann der Alkohol auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom verdampft. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde das Gemisch unter Einleiten von Chlorwasserstoff am Rückflußkühler gekocht. Die zur Trockne eingedampfte Substanz wurde mit Äther im Soxhletapparat ausgezogen, der nach dem Verdunsten des Äthers gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst und nach Zusatz von Tierkohle gekocht. Aus der wäßrigen Lösung kristallisierte die bekannte Phenyl-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2 vom Schmelzp. 175°.

## Über die Dinatriumverbindung des β-Phenylpropantetracarbonsäureesters,




Es folgen die Beobachtungen, die über die Dinatriumverbindung des β-Phenylpropantetracarbonsäureesters und analog gebauter Körper gemacht wurden.

a) Verhalten gegen Wasser.

Während die Mononatriumverbindungen des β-Phenylpropionsäuretetraesters und der ihm entsprechenden β-Monoalkylpropionsäuretetraester gegenüber Wasser insofern beständig sind, als kein Zerfall des Moleküls stattfindet, sondern, wie bei der Beschreibung der Bildung dieser Verbindung durch Addition von Natriummalonester an Alkylidenmalonester

$$C_6H_5CH{=}C\langle{COOR \atop COOR} + NaHC\langle{COOR \atop COOR} = C_6H_5CH\langle{CH\langle{COOR \atop COOR} \atop CNa\langle{COOR \atop COOR}}$$

ausgeführt wurde, nur die freien Verbindungen resultieren

$$C_6H_5CH\langle{CH\langle{COOR \atop COOR} \atop CNa\langle{COOR \atop COOR}} + HOH = NaOH + C_6H_5CH\langle{CH\langle{COOR \atop COOR} \atop CH\langle{COOR \atop COOR}},$$

zeigen die **Dinatriumverbindungen** ein anderes Verhalten. Bringt man die Dinatriumverbindung, die aus der ätherischen Lösung der freien Verbindung mit Natriumdraht dargestellt wurde, in angesäuertes Wasser, läßt einige Zeit unter Umschütteln stehen, äthert sodann aus und fraktioniert nach dem Trocknen im Vakuum, so kann man bei 10 mm Druck im Destillat drei Fraktionen auffangen,

1. Fraktion bei 81°,
2. Fraktion bei 182°,
3. Fraktion bei 228°,

die sich identifizieren lassen.

Fraktion 1 ergab beim Behandeln mit konz. Ammoniak nach mehrtägigem Stehen Malonamid vom Schmelzp. 170° und erwies sich als Malonester.

Fraktion 2 kristallisierte beim Stehen in niedriger Temperatur allmählich aus und erwies sich durch den Siedepunkt, Entfärbung von Permanganat als Benzylidenmalonester.

Fraktion 3, die nur geringe Mengen aufweist, stellt den noch unzersetzten $\beta$-Phenylcyclopropantetracarbonsäureester dar.

**Es ergibt sich also, daß die Dinatriumverbindung durch Wasser zum größten Teil in Malonester und Benzylidenmalonester gespalten wird.**

Eine ganz analoge Spaltung konnte bei der Dinatriumverbindung des Äthylidendimalonesters

$$C_6H_5\underset{H}{C}\langle{CNa\langle{COOR \atop COOR} \atop CNa\langle{COOR \atop COOR}}$$

nachgewiesen werden.

Die mit Hilfe von trockenem Natriumäthylat dargestellte Dinatriumverbindung wurde in ein Gemisch von Eis und Schwefelsäure gegeben, mit Äther extrahiert, nach dem Trocknen im Vakuum und zwar im Wasserstoffstrom destilliert. Unter 10 mm ging bei 81° so viel Malonester über, daß sich bei der Wägung ergab, daß quantitativ 1 Mol. Malonester abgespalten war.

b) Das Verhalten des Phenyl-2-dinatrium-1-3-propantetracarbonsäureesters-1-1-3-3 gegen **Brom** ist schon von Kötz und Stalmann[1]) studiert worden. Hinzuzufügen ist, daß die dort bei der Destillation des vermeintlichen Phenyl-3-cyclopropantetracarbonsäureesters-1-1-2-2 aufgetretenen Verbindungen Benzaldehyd und Dicarbintetracarbonsäureester nicht als Spaltungsprodukte des cyclischen Tetraesters zu bezeichnen sind, sondern daß sie durch den Zerfall der Dinatriumverbindung in Benzalmalonester und Dinatriummalonester entstanden sind,

$$C_6H_5CH\left\langle\begin{matrix}CNa(COOR)_2\\ CNa(COOR)_2\end{matrix}\right. = C_6H_5CH{=}C\left\langle\begin{matrix}COOR\\ COOR\end{matrix}\right. + CNa_2\left\langle\begin{matrix}COOR\\ COOR\end{matrix}\right. ,$$

indem der Benzalmalonester weiterhin hydrolytisch in Benzaldehyd und Malonester gespalten und der Dinatriummalonester zu Dicarbintetracarbonsäureester durch Brom verknüpft wurde, d. h. daß sie schon vor der Destillation im Vakuum vorhanden gewesen sind. Dafür spricht einerseits die Beständigkeit des auf anderen Wegen dargestellten Phenyl-3-cyclopropantetracarbonsäureesters-1-1-2-2 bei der Destillation unter den gleichen Bedingungen und andererseits

c) das Verhalten des Phenyl-2-dinatrium(kalium)-1-3-propantetracarbonsäureesters-1-1-3-3 bei der Alkylierung.

Durch die Alkylierungsversuche sollte festgestellt werden, ob dabei die Kohlenstoffkette des Ausgangsmaterials beständig bleibt oder nicht; im ersteren Falle mußte bei der Methylierung der Phenyl-2-dimethyl-1-3-propantetracarbonsäureester-1-1-3-3 resultieren. Die Bildung dieses Esters blieb aus; es trat Zerfall des Moleküls ein, indem sich methylierter Malonester neben Benzylidenmalonester bildete. Beobachtungen bei den Alkylierungsversuchen des Dimethyl-2-2-propantetracarbon-

[1]) Dies. Journ. [2] **68**, 162.

säureester-1-1-3-3, die weiter unten erwähnt werden, lassen darauf schließen, daß der β-Phenylpropantetracarbonsäureester zunächst in den β-Phenyl-α-Methylpropantetracarbonsäureester übergeführt und dieser dann in Methylmalonester und Benzalmalonester gespalten wurde.

10,2 g β-Phenylpropantetracarbonsäureester wurden mittels 1,95 fein gepulverten Kaliums in die Dikaliumverbindung übergeführt und mit 10 g Jodmethyl statt der berechneten 7,1 g in einer Druckflasche eingeschlossen und zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, sodann in Wasser gegossen, ausgeäthert, getrocknet, der Äther abdestilliert und zweimal im Vakuum destilliert; beim zweiten Male gingen unter 9 mm Druck zwei Fraktionen über: I) bei 81° und II) bei 165°—185°.

Die erste Fraktion wurde mehrere Tage lang mit wäßrigem Ammoniak geschüttelt und ergab nach dem Eindunsten und Umkristallisieren Methylmalonamid vom Schmelzp. 206°.

Die zweite Fraktion wurde sechs Stunden lang mit alkoholischem Kali verseift, sodann angesäuert, zur Trockne eingedunstet, mit dem Soxhletapparat ausgeäthert und schließlich unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war zunächst ganz unscharf zwischen 100° und 140°. Die Annahme, daß es sich noch um ein Gemisch handele, wurde bestätigt, denn als das Produkt mit Benzol und Chloroform gründlich ausgekocht war, ergab der Rückstand, der die Hauptmenge ausmachte, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei Zusatz von Tierkohle, den Schmelzp. 198° der Benzalmalonsäure, und in dem in Lösung gegangenen Anteil konnte, in gleicher Weise gereinigt, Zimmtsäure vom Schmelzpunkt 133° nachgewiesen werden.

Da, wie gezeigt, die Dialkaliverbindung des β-Phenylpropantetracarbonsäureesters beim Behandeln mit Wasser, mit Brom, beim Alkylieren stets Spaltungsprodukte, wie Malonester, Methylmalonester, Benzalmalonester aufwies, lag die Vermutung nahe, daß die Dinatriumverbindung als solche gar nicht vorliegt, wenn Natrium auf die ätherische Lösung des Esters eingewirkt hat, sondern bereits in die Komponenten Malonester und Benzalmalonester gespalten ist. Um dies zu untersuchen, wurde zunächst ein Teil der ätherischen Sus-

pension der Dinatriumverbindung abfiltriert und verdunstet; in der ätherischen Lösung hätte der Benzalmalonester sein müssen. Es zeigte sich, daß die Dinatriumverbindung zum Teil im Äther gelöst war. Deshalb wurde die ätherische Lösung eingedunstet und versucht, mit Ligroin den Benzalmalonester herauszunehmen. Es fand sich jedoch kein Benzalmalonester.

Zum zweiten wurde unter vollständigem Wasserausschluß die Dinatriumverbindung in Äther suspendiert und getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sofort schwache Erwärmung eintrat. Es wurde vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert und bei der Destillation konnte der β-Phenylpropantetracarbonsäureester ohne Spuren von Malonester oder Benzalmalonester wiedergewonnen werden.

Es ergiebt sich also, daß die Dinatriumverbindung als solche vorliegt und die Spaltung erst beim Eingriff der oben erwähnten Reagentien eintritt.

---

## V. Dimethyl-3-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C < \begin{matrix} C(COOR)_2 \\ | \\ C(COOR)_2 \end{matrix} .$$

(Bearbeitet von **A. Kempe** und **J. Sielisch.**)

Es galt zunächst den Isopropylenmonomalonester zu beschaffen:

$$(CH_3)_2C{=}C(COOR)_2 .$$

Seine Bildung durch Kondensation von Aceton mit Malonester bei Gegenwart von Chlorzink und Essigsäureanhydrid ist von Meyenberg[1]) beschrieben worden; nach ihm ist die Ausbeute verhältnismäßig gering (22 %). Ich hoffte, ihn in größerer Menge durch Bromierung des Isopropylmalonesters,

---

[1]) Ber. 28, 785.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH\!<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix},$$

und nachherige Bromwasserstoffabspaltung beschaffen zu können.

### Darstellung des Isopropylmalonesters.

Der Isopropylmalonester ist von Conrad und Bischoff[1]) aus Isopropyljodid und Natriummalonester dargestellt worden. Ich versuchte ihn mit Hilfe des leichter zu beschaffenden Isopropylchlorides zu erhalten. Wie vorauszusehen war, genügte hier nicht wie beim Jodid einfaches Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade. Folgender Weg führte zu einer quantitativen Ausbeute:

In einer dickwandigen Druckflasche wurden 3,6 g Natrium in möglichst wenig Alkohol (ca. 80 g) unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Zu der noch heißen Lösung gibt man 25 g Malonester und nach vollständigem Erkalten 12,5 g Isopropylchlorid. Die sorgfältig doppelt verschlossene Flasche wird sodann 10 Stunden lang in siedendem Wasser erhitzt, hiernach die größte Menge des Alkohols abdestilliert und das Chlornatrium gelöst. Der abgehobene Ester wird mit dem durch Ausäthern der Waschwässer gewonnenen vereinigt und getrocknet. Der nach der Destillation unter gewöhnlichem Druck vollkommen farblose Ester siedet, wie schon von Conrad und Bischoff angegeben, bei 208°—214°.

### Bromierung des Isopropylmalonesters,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CBr\!<\!\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix}.$$

Um den Isopropylmalonester in den Isopropylenmalonester überzuführen, wurde ersterer auf folgende Weise zunächst bromiert: 10 g nur anfangs mit Eis gekühlten Esters versetzte ich allmählich mit 8 g (2,6 ccm) Brom; die Reaktion trat unter Erwärmung und heftiger Bromwasserstoffabspaltung nach einigen Minuten ein und zeigte mit dem fast gänzlichen Verschwinden der Bromfärbung ihr Ende an. Der Ester wurde mit Wasser und Natriumcarbonat gewaschen, abgehoben und mit dem noch

[1]) Ann. Chem. 204, 144.

durch Ausäthern der Waschwässer gewonnenen Rest wiederholt im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 80% der Theorie. Er ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche und siedet bei 12 mm von 119°—123° und bei gewöhnlichem Drucke von 215°—230°.

0,2052 g Substanz gaben 0,137 g AgBr.

| | Berechnet für $C_{10}H_{17}O_4Br$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 28,46 | 28,42 %. |

### Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem α-Brom-isopropylmalonester.

Zur Halogenwasserstoffabspaltung konnten, um Nebenreaktionen zu vermeiden, nur tertiäre Amine, wie Chinolin oder Dimethylanilin, in Betracht kommen. Da bei der Reaktion das Chinolin mehr wie das Diäthylanilin zur Bildung harziger Produkte neigte, gelangte später nur noch letzteres zur Verwendung.

10 g des bromierten Esters wurden mit einem annähernd gleichen Volumen Diäthylanilin am Rückflußkühler im Ölbade zwei Tage lang auf 170°—175° erhitzt. Das Gemenge versetzte ich hierauf so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis saure Reaktion zeigte, daß alle Base in das schwefelsaure Salz übergeführt war. Harzige Produkte wurden nach Möglichkeit entfernt, und der ausgeätherte Ester zunächst einer rohen Destillation in gutem Vakuum unterworfen, um die Hauptverunreinigungen zu entfernen. Nochmals bei 12 mm destilliert, ging der Ester sehr inkonstant von ca. 85°—125° über. Nachdem ich schließlich das Gemenge oft sorgfältiger fraktionierter Destillation bei 12 mm Druck unterworfen hatte, gelang es mir, drei Hauptfraktionen von ziemlich konstantem Siedepunkt zu isolieren:

1. 45°— 60°,
2. 90°—100°,
3. 106°—118°.

Diese drei Fraktionen, von denen die beiden ersten die bei weitem größten Mengen des Produktes darstellten, wurden auf folgende Weise identifiziert.

Fraktion 1 war von äußerst angenehmem, esterartigem Geruch, entfärbte Permanganat und ließ mit Natrium in

trocknem Äther kein reaktionsfähiges Wasserstoffatom mehr erkennen, indem das Natrium unangegriffen blieb und keine Wasserstoffentwicklung hervorrief. Die Annahme, daß Dimethylacrylsäureester vorlag, bestätigte sich, indem die Destillation unter gewöhnlichem Druck den Siedepunkt 151° ergab und sein Verseifungsprodukt mit Salzsäure noch unrein den unangenehmen Geruch, umkristallisiert, die Kristallform und den Schmelzp. 70° der Dimethylacrylsäure zeigte.

Fraktion 2 ließ nach dem Siedepunkt, Verhalten gegen Natrium in Äther (lebhafte Wasserstoffentwicklung, Ausfallen eines weißen, voluminösen Niederschlages), das Vorhandensein von Malonester vermuten. Nachgewiesen wurde derselbe durch Schütteln von 1 ccm der Fraktion mit konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung, wodurch ich glatt das Malonamid vom Schmelzp. 170° erhielt.

Fraktion 3 enthielt in schlechter Ausbeute den gesuchten Isopropylidenmalonester. In seinem Siedepunkt, Verhalten gegen Permanganat, Natrium, in seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber Natriummalonester (Bildung von Isopropylidendimalonester) erwies er sich als vollkommen identisch mit dem von Meyenberg dargestellten Isopropylidenmalonester.

Auffällig war sein Verhalten gegen konzentriert wäßrige Ammoniaklösung beim Schütteln. Ich erhielt, obwohl nach dem Siedepunkt und wegen der oft wiederholten Destillation kein Malonester mehr vorhanden sein konnte, Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 170° des Malonamids zeigten. Um ganz sicher zu gehen, wurden dieselben einer Analyse unterworfen, die auf Malonamid stimmte.

1. 0,1370 g Substanz gaben 32,2 ccm N bei 21° und 752 mm Druck.
2. 0,0967 g Substanz gaben 23,51 ccm N bei 21° und 754 mm Druck.

| | Berechnet für $C_3H_6O_2N_2$: | Gefunden: 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| N | 27,45 | 27,28 | 27,44 %. |

Eine Probe des nach dem Meyenbergschen Verfahren dargestellten Isopropylidenmalonesters ergab mit Ammoniak dieselbe Spaltung in Aceton und Malonamid.

Zahlreiche Versuche, die Ausbeute an Isopropylidenmalonester durch Änderung der Versuchsanordnung: Erhitzen im

Vakuum, längeres Erhitzen auf niedrigere Temperatur als 170°—175°, oder kürzeres Erhitzen auf höhere Temperatur ergaben entweder ungenügende Bromwasserstoffabspaltung oder noch weiter gehende Spaltung in Dimethylacrylsäureester bezw. Malonester, als bei dem beschriebenen Verfahren.

Es blieb mir daher nur übrig, wieder das Meyenbergsche Verfahren, Kondensation von Malonsäureester mit Aceton einzuschlagen, um den Isopropylidenmalonester in größerer Menge zu beschaffen. Hierbei stellte sich heraus, daß die prozentuale Ausbeute von 22 % bis zu 40 % gesteigert werden kann, wenn man die Kondensation im Autoklaven in möglichst großen Mengen, an Malonester mindestens 40 g, ansetzt.

Der Isopropylidenmalonester siedet unter 12 mm Druck bei 110°—112°.

Darstellung des Isopropylidendimalonesters,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH < \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \\ CH < \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \end{matrix}.$$

W. Trewor Lawrence[1]) erhitzte den Isopropylenmalonester mit Natriummalonester in großem Überschuß zwei Tage lang in Äther- oder Benzollösung. Nach vergeblichen Versuchen, die nicht besonders gute Ausbeute durch Erhitzen mit Kaliummalonester zu verbessern, gelang es mir, auch ohne Überschuß von Natriummalonester eine sehr glatte und ausgiebige Darstellungsweise zu finden. Diese bestand darin, daß ich das Gemenge in absolut-ätherischer Lösung bei einer Wasserbadtemperatur von 60°—70° 2—3 Tage lang unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von 45°—55° cm erhitzte. Um das Verschleudern von Quecksilber zu vermeiden, ist es erforderlich, die von der Höhe des Kühlers zum Quecksilber gehende Röhre nicht eher in dasselbe einzutauchen, als bis das Gemenge siedet. Ausbeute 90—95 %. Siedepunkt bei 12 mm 190°—195°. Die Verseifung mit alkoholischem Kali oder konzentrierter Salzsäure führte zur β-β-Dimethylglutarsäure vom Schmelzp. 101°.

[1]) Proc. of Chem. Soc. 205; Centralbl. 1899, I, 921.

0,1376 g Substanz gaben 0,288 g $CO_2$ und 0,1027 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{17}H_{28}O_8$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 56,66 | 57,08 % |
| H | 7,77 | 8,36 „. |

### Darstellung des α-Brom-β-β-dimethylpropantetracarbonsäureesters,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!> C \!<\! \begin{matrix} CBr \!<\! \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \\ CH \!<\! \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \end{matrix} .$$

4,3 g Dimethylpropantetracarbonsäureester wurden im Auwersschen Apparate unter Eiskühlung auf einmal mit 1,9 g = 0,6 ccm Brom versetzt. Nach gutem Durchrühren wurde die Bromierung, die äußerst träge verlief, bei Zimmertemperatur fortgesetzt. Gleichzeitig wurde, um den gebildeten Bromwasserstoff zu entfernen, mehrere Tage lang ein langsamer Strom gut getrockneter Kohlensäure durchgeleitet. Ein Verschwinden der Bromfarbe konnte auch nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur nicht erreicht werden. Bei einem Versuch zu destillieren, trat Zersetzung ein. Eine Analyse des Rohproduktes ergab statt der berechneten 18,2 % Br nur 14,8 und zeigte, daß nicht völlige Bromierung eingetreten war.

Der Versuch, eine vollständigere Bromierung zu erreichen, indem eine neue Menge Ester unter Zusatz eines Körnchens Jod der Einwirkung des Broms im Sonnenlicht überlassen wurde, ergab, daß dabei der β-β-Dimethylpropantetracarbonsäureester aufgespalten wurde, da die Bildung des auftretenden Äthantetracarbonsäureesters sich nur aus abgespaltenem Malonester erklären läßt.

### Ringschluß zum Dimethyl-3-3-cyclopropantetracarbonsäureester-1-1-2-2

### (Ester der Dicarboxylcaronsäure),

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!> C \!<\! \begin{matrix} C \!<\! \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \\ | \\ C \!<\! \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} \end{matrix} .$$

Der rohe α-Brom-β-β-dimethylpropantetracarbonsäureester wurde in der wiederholt beschriebenen Weise mit dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Ammoniaks in methylalkoholischer Lösung versetzt und zunächst drei Stunden lang gut verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nun wurde im Vakuum Ammoniak und Methylalkohol abgedunstet, der Rückstand mit absolutem Äther aufgenommen, vom Ammoniumbromid abfiltriert, der Äther verjagt und im Vakuum destilliert.

Es trat zunächst schwache Zersetzung ein, sodann ging unter 12 mm Druck bei 186°—192° ein helles Öl über.

Ein Teil dieses Öles wurde mehrere Stunden lang mit alkoholischem Kali verseift und die daraus gewonnene Tetrasäure längere Zeit auf 180° erhitzt, bis keine $CO_2$-Entwicklung mehr ersichtlich war.

Die mehrmals aus Wasser bei Gegenwart von Tierkohle umkristallisierte Säure erwies sich als β-β-Dimethylglutarsäure vom Schmelzp. 102°. Es ergab sich also, daß im Destillate noch nicht der geschlossene Ester vorlag und daß ein Teil der Bromierung entgangen war.

Bei einem neuen Versuche wurde deshalb ein großer Überschuß von methylalkoholischem Ammoniak angewendet und die Zeit der Einwirkung auf 20 Stunden ausgedehnt. Es resultierte bei der Destillation im Vakuum unter 10 mm Druck ein bei 188°—190° übergehendes, ganz schwach hellgelb gefärbtes Öl, indem der gesuchte 3-3-Dimethylcyclopropantetracarbonsäureester vorlag. Die Analyse des völlig bromfreien Esters ergab folgende befriedigende Daten.

0,1119 g Substanz gaben 0,2329 g $CO_2$ und 0,0761 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{17}H_{26}O_8$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 56,95 | 56,76 % |
| H | 7,31 | 7,61 „ . |

Auffallend sind auch hierbei wieder die nahe bei einander liegenden Siedepunkte des offenen und geschlossenen Esters, da der Siedepunkt des β-β-Dimethylpropantetracarbonsäureesters unter 12 mm bei 190°—195° und der des Dimethyl-3-3-cyclopropantetracarbonsäureesters unter 10 mm bei 188° bis 190° gefunden wurde.

Daß aber in der Tat der geschlossene Ester vorlag, bewies die Verseifung des Dimethyl-3-3-cyclopropantetracarbonsäureesters zur Caronsäure oder Dimethyl-3-3-cyclopropandicarbonsäure-1-1.

Der Ester wurde zunächst 6 Stunden lang mit alkoholischem Kali verseift, sodann im Kohlensäurestrom eingeengt, mit Salzsäure versetzt und mehrere Stunden lang unter Einleiten von Salzsäuregas am Rückflußkühler gekocht. Nun wurde zur Trockne gedampft, der Rückstand einen halben Tag lang mit dem Soxhlet-Apparat durch Äther extrahiert und nach dessen Verdunsten der Rückstand mit Tierkohle gereinigt. Es kristallisierte aus Wasser ein Produkt aus, das zunächst einen ganz unscharfen Schmelzpunkt zwischen 100° und 140° aufwies.

Da bei der Verseifung die Caronsäure oder Dimethyl-3-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2 erwartet wurde, so konnte auf die Erfahrungen Perkins[1]) zurückgegriffen werden, der seiner Zeit die Caronsäure aus dem $\alpha$-Brom-$\beta$-$\beta$-dimethylglutarsäureester darstellte. Darnach war mit einem Säuregemisch zu rechnen, das nach Perkins Untersuchungen im wesentlichen aus der cis-Caronsäure, der trans-Caronsäure, der Terebinsäure und dem Lacton der $\alpha$-Hydroxy-$\beta$-$\beta$-dimethylglutarsäure

```
                  COOH
                   |
   CH₃\          /CH—O
        >C<         |
   CH₃/          \CH₂—CO
```

bestehen konnte.

Zur Identifizierung des Säuregemisches schloß ich mich dem Perkinschen Verfahren der Trennung über die Ammoniumsalze an, da die Löslichkeitsverhältnisse der Ammoniumsalze der verschiedenen Säuren eine Handhabe zu ihrer Trennung bieten.

Nach Perkin (a. a. O.) und Baeyer[2]) ist das

Am-Salz der cis-Caronsäure in absolutem Alkohol leicht löslich und wird daraus durch Äther gefällt,

---

[1]) Chem. Soc. 75, 56.

[2]) Ber. 29, 2797.

Der rohe $\alpha$-Brom-$\beta$-$\beta$-dimethylpropantetracarbonsäureester wurde in der wiederholt beschriebenen Weise mit dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Ammoniaks in methylalkoholischer Lösung versetzt und zunächst drei Stunden lang gut verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nun wurde im Vakuum Ammoniak und Methylalkohol abgedunstet, der Rückstand mit absolutem Äther aufgenommen, vom Ammoniumbromid abfiltriert, der Äther verjagt und im Vakuum destilliert.

Es trat zunächst schwache Zersetzung ein, sodann ging unter 12 mm Druck bei 186°—192° ein helles Öl über.

Ein Teil dieses Öles wurde mehrere Stunden lang mit alkoholischem Kali verseift und die daraus gewonnene Tetrasäure längere Zeit auf 180° erhitzt, bis keine $CO_2$-Entwicklung mehr ersichtlich war.

Die mehrmals aus Wasser bei Gegenwart von Tierkohle umkristallisierte Säure erwies sich als $\beta$-$\beta$-Dimethylglutarsäure vom Schmelzp. 102°. Es ergab sich also, daß im Destillate noch nicht der geschlossene Ester vorlag und daß ein Teil der Bromierung entgangen war.

Bei einem neuen Versuche wurde deshalb ein großer Überschuß von methylalkoholischem Ammoniak angewendet und die Zeit der Einwirkung auf 20 Stunden ausgedehnt. Es resultierte bei der Destillation im Vakuum unter 10 mm Druck ein bei 188°—190° übergehendes, ganz schwach hellgelb gefärbtes Öl, indem der gesuchte 3-3-Dimethylcyclopropantetracarbonsäureester vorlag. Die Analyse des völlig bromfreien Esters ergab folgende befriedigende Daten.

0,1119 g Substanz gaben 0,2329 g $CO_2$ und 0,0761 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{17}H_{26}O_8$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 56,95 | 56,76 % |
| H | 7,31 | 7,61 „ . |

Auffallend sind auch hierbei wieder die nahe bei einander liegenden Siedepunkte des offenen und geschlossenen Esters, da der Siedepunkt des $\beta$-$\beta$-Dimethylpropantetracarbonsäureesters unter 12 mm bei 190°—195° und der des Dimethyl-3-3-cyclopropantetracarbonsäureesters unter 10 mm bei 188° bis 190° gefunden wurde.

Daß aber in der Tat der geschlossene Ester vorlag, bewies die Verseifung des Dimethyl-3-3-cyclopropantetracarbonsäureesters zur Caronsäure oder Dimethyl-3-3-cyclopropandicarbonsäure-1-1.

Der Ester wurde zunächst 6 Stunden lang mit alkoholischem Kali verseift, sodann im Kohlensäurestrom eingeengt, mit Salzsäure versetzt und mehrere Stunden lang unter Einleiten von Salzsäuregas am Rückflußkühler gekocht. Nun wurde zur Trockne gedampft, der Rückstand einen halben Tag lang mit dem Soxhlet-Apparat durch Äther extrahiert und nach dessen Verdunsten der Rückstand mit Tierkohle gereinigt. Es kristallisierte aus Wasser ein Produkt aus, das zunächst einen ganz unscharfen Schmelzpunkt zwischen 100° und 140° aufwies.

Da bei der Verseifung die Caronsäure oder Dimethyl-3-3-cyclopropandicarbonsäure-1-2 erwartet wurde, so konnte auf die Erfahrungen Perkins[1]) zurückgegriffen werden, der seiner Zeit die Caronsäure aus dem $\alpha$-Brom-$\beta$-$\beta$-dimethylglutarsäureester darstellte. Darnach war mit einem Säuregemisch zu rechnen, das nach Perkins Untersuchungen im wesentlichen aus der cis-Caronsäure, der trans-Caronsäure, der Terebinsäure und dem Lacton der $\alpha$-Hydroxy-$\beta$-$\beta$-dimethylglutarsäure

```
                 COOH
                 |
CH3\      /CH —— O
     > C <        |
CH3/      \CH2 — CO
```

bestehen konnte.

Zur Identifizierung des Säuregemisches schloß ich mich dem Perkinschen Verfahren der Trennung über die Ammoniumsalze an, da die Löslichkeitsverhältnisse der Ammoniumsalze der verschiedenen Säuren eine Handhabe zu ihrer Trennung bieten.

Nach Perkin (a. a. O.) und Baeyer[2]) ist das

Am-Salz der cis-Caronsäure in absolutem Alkohol leicht löslich und wird daraus durch Äther gefällt,

---

[1]) Chem. Soc. 75, 56.

[2]) Ber. 29, 2797.

Am-Salz der Terebinsäure in absolutem Alkohol leicht löslich und wird nicht durch Äther gefällt,

Am-Salz der trans-Caronsäure in absolutem Alkohol unlöslich,

Am-Salz der Lactonsäure, durch Erwärmen mit absolutem Alkohol gelöst, wird durch Äther gefällt.

Demgemäß wurde das fein zerriebene Säuregemisch mit konzentriertem Ammoniak übergossen und eingedunstet. Es gelang, nach der angegebenen Methode cis-Säure vom Schmelzp. 174° — 175° und trans-Caronsäure vom Schmelzp. 213° nachzuweisen. Terebinsäure und Lactonsäure konnten, da das Material in zu geringer Menge vorlag, nicht identifiziert werden.

Dinatriumisopropylidendimalonester,

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \nearrow C.Na<(COOR)_2 \\ & C & \\ CH_3 \nearrow & & \searrow C.Na<(COOR)_2 \end{matrix}.$$

Isopropylidenmalonester wurde in absolut ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Natrium versetzt. Die Dinatriumverbindung bildet sich gegenüber dem nicht alkylierten 2-Methyl- und 2-Äthylpropantetracarbonsäureester äußerst schnell, sie fällt in Gestalt weißer Flocken aus.

1. Das Verhalten bei der Einwirkung von Brom.

In der Absicht, aus der Dinatriumverbindung durch Einwirkung von Brom zum 1-1-Dimethyl-R-Trimethylen-2-2-3-3-Tetracarbonsäureester

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \nearrow C<(COOR)_2 \\ & C & | \\ CH_3 \nearrow & & \searrow C<(COOR)_2 \end{matrix}$$

zu gelangen, wurde dieselbe unter sorgfältigster Eiskühlung tropfenweise mit der berechneten Brommenge versetzt, vom ausgefallenen Bromnatrium abfiltriert und die ätherische Lösung zum Verdunsten des Äthers sich selbst überlassen. Je konzentrierter die Flüssigkeit wurde, desto mehr machte sich eine derselben beigemengte Verunreinigung bemerkbar, welche die Augen ungemein heftig reizte und von Monobromaceton herrühren dürfte, das wegen dieser Eigenschaft bekannt ist. Die sich bald abscheidende Kristallmasse bestand aus weißen Nädelchen, die in Äther und Alkohol leicht, in Wasser

unlöslich waren. Sie zeigten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser den Schmelzp. 76° des Äthantetracarbonesters,

$$\begin{array}{l} CH<(COOR)_2 \\ | \\ CH<(COOR)_2 \end{array};$$

auch ihre Analyse ergab, daß derselbe vorlag.

1. 0,1332 g Substanz gaben 0,2584 g $CO_2$ und 0,0873 g $H_2O$.
2. 0,1824 g Substanz gaben 0,3532 g $CO_2$ und 0,1182 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{14}H_{22}O_8$: | Gefunden: 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| C | 52,83 | 52,90 | 52,81 % |
| H | 6,92 | 7,34 | 7,26 „ . |

Der ringförmige Ester hätte 56,98 % C und 7,26 % H verlangt.

## 2. Verhalten gegen Wasser.

Das so auffallende Verhalten der Dinatriumverbindung gegenüber Brom machte eine weitere Untersuchung hinsichtlich ihrer Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit erforderlich.

Aus 1 g Ester wurde in der oben beschriebenen Weise die Dinatriumverbindung dargestellt, diese in der Kälte bis zur Lösung mit wenig Wasser geschüttelt, ausgeäthert und destilliert. Bei 12 mm Druck war alles innerhalb 90°—120° destilliert, also ein vollständiger Zerfall des Isopropylidendimalonesters vor sich gegangen, da letzterer unter angegebenem Druck bei 190°—195° siedet. Da es gelang, das Destillat noch in zwei auf Malonester und Isopropylenmalonester stimmende Fraktionen zu zerlegen, die niedrigere Fraktion schneller mit konzentrierter Ammoniaklösung Malonamid vom Schmelzp. 170° gab, aber weniger leicht Permanganat entfärbt, als die höhere Fraktion, mußte der Zerfall des Moleküls in folgender Richtung vor sich gegangen sein:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C\!\!<\!\begin{array}{l} CNa<\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \\ CNa<\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} \end{array} + 2H_2O = H_2C<\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array}$$

$$+ \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C=C<\begin{array}{l} COOR \\ COOR \end{array} + 2NaOH.$$

### 3. Verhalten gegen Jodäthyl

2 g des Esters in alkoholischer Lösung wurden mit der berechneten Menge Natrium versetzt und 2 Tage lang mit Jodäthyl im Überschuß auf dem Wasserbade erhitzt. Trotzdem zeigte das Gemenge noch deutlich alkalische Reaktion, ein Zeichen, daß die Alkylierung noch nicht quantitativ verlaufen war.

Dieser verhältnismäßig träge Reaktionsverlauf ist von Interesse. Ein vorhergehender Versuch hatte nämlich bereits ergeben, daß 2—3stündiges Erhitzen noch nicht zu Alkylierungsprodukten führt, indem die Spaltungsprodukte, wieder durch das Säureamid nachgewiesen, nur aus Malonester bestanden und nicht aus Äthylmalonester. Wegen der nachgewiesenen, überaus leichten Spaltbarkeit des Isopropylidendimalonesters liegt nun der Gedanke nahe, daß durch die Einwirkung des Natriums schon Auflösung der Trimethylenkette erfolgt, daß also in der Natriumverbindung nicht Dinatriumisopropylidendimalonester, sondern Natriummalonester vorliegt. In dem trägen Alkylierungsvorgang haben wir jedoch einen einleuchtenden Beweis, daß diese Auflösung nicht stattfindet, da eventuell vorliegender Natriummalonester sich äußerst leicht alkylieren lassen müßte.

Der zweite Versuch ergab nun nach gewohnter Weiterverarbeitung eine Fraktion von 102°—118° bei 12 mm Druck, was, wie auch die Entfärbung mit Permanganat, auf Isopropylenmalonester und Äthylmalonester hinwies. Da ich mit Ammoniak Malonamid (Schmelzp. 170°) neben Äthylmalonamid (Schmelzp. 207°—208°) erhielt, ist anzunehmen, daß die Reaktion in der Hauptsache nach folgenden Gleichungen verlief:

1. $$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CNa<(COOR)_2 \\ CNa<(COOR)_2 \end{matrix} + JC_2H_5 =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C.C_2H_5<(COOR)_2 \\ C\,.\,Na<(COOR)_2 \end{matrix} + JNa.$$

2. $$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C.C_2H_5<(COOR)_2 \\ C\,.\,Na<(COOR)_2 \end{matrix} + H_2O =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} + C_2H_5.H.C\!<\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} + NaOH.$$

---

## Versuch der Polymerisation des Dimethylacrylsäureesters.

(Bearbeitet von **J. Sielisch.**)

Wie Pechmann nachgewiesen hat, läßt sich der Acrylsäureester[1]) und der Crotonsäureester[2]) mit Hilfe von trockenem, alkoholfreiem Natriummethylat bimolekular polymerisieren, und zwar gelingt dies beim Acrylsäureester bereits durch 24stündiges Stehen bei Zimmertemperatur. Ist dagegen ein Wasserstoffatom in dem Acrylsäureester durch die Methylgruppe ersetzt, liegt also der Crotonsäureester vor, so erforderte der Vorgang ein 3—4stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Über den dimethylierten Akrylsäureester lagen Untersuchungen in dieser Richtung nicht vor, und wir unternahmen es, seine Polymerisationsfähigkeit zu erforschen. Unsere Vermutung, daß das quaternäre Kohlenstoffatom die Polymerisation stark erschweren oder verhindern würde, fand ihre Bestätigung, denn selbst durch langstündiges Kochen mit trockenem Natriummethylat wurde der Dimethylacrylsäureester nicht verändert.

7;2 g Dimethylacrylsäureester wurden zu 30 g Äther gegeben, in dem 4 g trockenen, alkoholfreien Natriummethylats suspendiert waren. Zunächst blieb das Gemisch gut verstopft zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, und wurde alsdann, da der Geruch nach Dimethylacrylsäureester nicht verschwunden war, noch 1 $^1/_2$ Tag lang auf dem Wasserbade gekocht. Aber auch jetzt war der Geruch nicht verschwunden. Das Gemisch wurde nun mit Eis versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert, das ätherische Extrakt mit Soda entsäuert, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es wurden glatt 5,5 g Dimethylacrylsäureester wieder gewonnen, ohne daß Spuren eines höher siedenden Körpers nachzuweisen waren.

---

[1]) Ber. 34, 427.

[2]) Ber. 33, 3323.

Lösung. Das Produkt zeigte sich nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und nach dem Verdunsten des Äthers als dickflüssiger, schwach gelber Ester, der auch nicht in einer Kältemischung kristallisierte. Eine Probe wurde daher der Destillation im Vakuum (12 mm) unterworfen: bei 90° gingen einige Tropfen überschüssigen Malonesters über, es begann darauf in immer steigendem Maße Dunkelfärbung und Zersetzung, sodaß, als selbst bei 230° keine Destillation erfolgte, die weitere Erhitzung eingestellt wurde. Die übrige Menge des Esters reinigte ich jetzt wie auch bei späteren Darstellungen so, daß der eventuell überschüssige Malonester mit Wasserdampf abgetrieben, zum Trocknen mit Chlorcalcium versetzt und mehrere Tage lang im Vakuumexsikkator belassen wurde. Zur Analyse gelangte der Ester nicht, jedoch zeigten seine Verseifungsprodukte mit alkoholischem Kali bez. Salzsäure, daß der Metanitrobenzylidenmalonester vorlag und seine Bildung quantitativ verlaufen war. Die ätherische Lösung des Esters entfärbt Permanganat nicht mehr.

### Paranitrobenzylidendimalonester.

Die Darstellung des Paranitrobenzylidendimalonesters erfolgte in ganz analoger Weise und mit quantitativer Ausbeute durch Anlagerung von Natriummalonester an den bereits von Knoevenagel[1]) dargestellten p-Nitrobenzylidenmonomalonester. Bei der Verseifung mit konzentrierter Salzsäure geht er in die entsprechende Nitrophenylglutarsäure vom Schmelzp. 235° über, die von Knoevenagel[2]) durch Verseifung des p-Nitrobenzylidenbisacetessigesters erhalten wurde.

### Verseifung des m-Nitrobenzylidendimalonesters

#### 1. Mit alkoholischem Kali zu Metanitrobenzylidendimalonsäure,

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4 \\ H \end{matrix} \Big> C \Big< \begin{matrix} CH \Big< \begin{matrix} CROH \\ COOH \end{matrix} \\ CH \Big< \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \end{matrix} .$$

---

1) Ber. 31, 2593. 2) Ann. Chem. 303, 239.

Um 6,8 g des m-Nitrobenzylidendimalonesters zu verseifen, wurden 5,2 g Kalilauge in möglichst wenig Wasser gelöst, ein gleiches Volumen Alkohol hinzugegeben und das Gemenge mit dem Ester ca. 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die schwerflüssige, verseifte Masse wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt. Da das Bleisalz sich als unlöslich in heißem Wasser und Eisessig erwies, ohne weitere Reinigung aber nicht zur Analyse gelangen konnte, wurde es in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelbleis wurde die wäßrige Lösung der freien Säure im Vakuum konzentriert. Auf dem Tonteller abgestrichen, erstarrte sie schließlich zu einer gelbroten, schön glänzenden, amorphen Masse, die äußerst leicht löslich in Wasser war, sich zu feinem Pulver zerreiben, aber nicht umkristallisieren ließ. Das Silbersalz gab eine gut stimmende Analyse.

0,3215 g Silbersalz gaben 0,1813 g Silber.

| | Berechnet für $C_{18}H_7O_{10}NAg_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ag | 56,16 | 56,39 %. |

Im Vakuum erhitzt, ist die freie Nitrobenzylidendimalonsäure bis 150° beständig, bei weiter steigender Temperatur bläht die Masse plötzlich stark auf, die gleichzeitige Trübung des vorgelegten Barytwassers zeigt Kohlensäureabspaltung an. Bei 155° habe ich den Versuch unterbrochen, das Produkt war jedoch noch nicht einheitlich, indem vielleicht noch etwas Tetra- bezw. Tricarbonsäure vorlag. Es wurde daher mit konzentrierter Salzsäure eingedampft, worauf ich nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol m-Glutarsäure vom Schmelzp. 203° erhielt.

2. Mit Salzsäure zu $\beta$-m-Nitrophenylglutarsäure,

$$NO_2.C_6H_4.CH\begin{matrix}\diagup CH_2.COOH \\ \diagdown CH_2.COOH\end{matrix} .$$

Der Nitrobenzylidendimalonester läßt sich mit konzentrierter Salzsäure innerhalb weniger Stunden glatt und quantitativ in $\beta$-m-Nitrophenylglutarsäure überführen, die als schwach gelbe Kristallmasse bei der Verseifung ausfällt. Sie wurde bereits von Knoevenagel aus einem Diketon, dem Nitro-

phenylbisacetessigester durch Verseifung erhalten. Durch Umkristallisation aus Alkohol und Wasser ist sie in wohl ausgebildeten, fast weißen Nadeln zu erhalten. Den Schmelzpunkt 203° gibt auch Knoevenagel an.

0,1866 g Substanz gaben 9,5 ccm N bei 24° und 751 mm Druck.

| | Berechnet auf $C_{11}H_{11}O_6N$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,53 | 5,63 %. |

## Darstellung der Dinatriumverbindung des m-Nitrobenzylidendimalonesters und Verhalten derselben bei der Einwirkung von Brom.

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4 \\ H \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} C.Na<(COOR)_2 \\ C.Na<(COOR)_2 \end{matrix}.$$

Für 7,5 g des in trockenem Äther gelösten Nitrobenzylidendimalonesters wurden 0,76 g drahtförmigen Natriums unter Äther sorgfältig in möglichst kleine Stücke geschnitten und nach und nach zu dem Ester gegeben. Die Wasserstoffentwicklung war äußerst träge im Vergleich zu der so lebhaften Entwicklung bei der Darstellung des Dinatriumbenzylidendimalonesters. Die Bildung der Dinatriumverbindung hatte unter diesen Umständen erst nach ca. 3 Tagen ihr Ende erreicht, sie sah körnig hellgelb aus, nebenher bildete sich auch eine rotbraune, zähe Masse, die bei der späteren Einwirkung des Broms unverändert blieb.

Um die Natriumverbindung nun in den Dreiring überzuzuführen, wurde das Gemenge gut mit Eis gekühlt und unter häufigem Umschütteln allmählich 0,82 ccm Brom hinzugegeben. Bromnatrium schied sich ab, die erwähnte braunrote Masse wurde abfiltriert, das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Quecksilber geschüttelt.

Einen Teil des resultierenden Esters versuchte ich im Vakuum (12 mm) zu destillieren, es trat aber schon gegen 80° Zersetzung ein, die sich von Grad zu Grad verstärkte, bis die ganze Masse verharzte, ohne daß selbst bei 200° ein Tropfen destilliert war. Der Versuch, ans dem Rückstand eventuell Spaltungsprodukte, wie Dicarbintetracarbonsäureester oder sonst ein einheitliches Produkt zu erhalten, erwies sich bald als aussichtslos.

So schien es, daß der Ringschluß gar nicht eingetreten war. Zum Nachweis wurde die Verseifung der noch nicht destillierten Masse mit Salzsäure angesetzt, wobei ein Teil verharzte, ein andrer Teil jedoch nach dem Umkristallisieren des Produktes den Schmelzpunkt 203° der Meta-β-Nitrophenylglutarsäure ergab. Ein Ringschluß hatte also nicht stattgefunden.

### Bromierung des m-Nitrobenzylidendimalonesters, Versuch durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem bromierten Ester Ringschluß zu erzielen.

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4 \\ H \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} C.Br<(COOR)_2 \\ C.H<(COOR)_2 \end{matrix}.$$

7,5 g des Nitrobenzylidendimalonesters wurden tropfenweise mit 5,29 g Brom (1,7 ccm) versetzt. Die Reaktion trat seicht und schnell ein, wurde aber noch kurze Zeit durch Erwärmen des Gemenges befördert, bis die Bromwasserstoffabspaltung nahezu beendet war. Der bromierte Ester zeigte sich nach dem Waschen als dickflüssige, gelbe Masse, die keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Da er auch durch Destillation nicht zu erreichen war, konnte er nicht zur Analyse gelangen.

Zur Bromwasserstoffabspaltung wurde der Ester mehrere Tage lang in der Kälte mit 15prozent. halogenfreier Natronlauge geschüttelt. Wieder isoliert, wies er dem Äußeren nach keinen Unterschied von dem Nitrobenzylidendimalonester auf, obwohl eine annähernd stimmende rohe Bromanalyse der Natronlauge zeigte, daß der Monobromester vorgelegen hatte. Der Ester ergab bei der Verseifung mit Salzsäure Nitrophenylglutarsäure, deren Schmelzpunkt um etwas heruntergedrückt war (200° bis 203° statt 203°).

### Reduktion des Metanitrobenzylidendimalonesters.

#### 1. Mit Natriummethylat.

Bei der Darstellung der Dinatriumverbindung des Metanitrobenzylidendimalonesters hatte sich, wie bereits beschrieben, ein rotbraunes, körniges Nebenprodukt gebildet, das, wie ver-

mutet wurde, vielleicht durch den naszierenden Wasserstoff gebildete Azoxyverbindung sein konnte:

$$\begin{array}{l} (ROOC)_2{>}C.Na \\ (ROOC)_2{>}C.Na \end{array}{>}CH\diagdown C_6H_4.N \qquad\qquad \begin{array}{l} (ROOC)_2{>}C.Na \\ (ROOC)_2{>}C.Na \end{array}{>}CH\diagup C_6H_4.N \quad \begin{array}{c}N\\ |\\ N\end{array}{>}O.$$

Um zu sehen, ob die Bildung und Reindarstellung einer solchen Verbindung möglich war, wurden 3 g des Esters mit der nötigen Menge Natrium und Methylalkohol im Überschuß 2 Tage lang erhitzt. Da beim Ansäuern des Reaktionsproduktes mit verdünnter Essigsäure ein gelbrotes Pulver ausfiel, zeigte sich, daß eine Veränderung stattgefunden hatte. Beim Absaugen des Niederschlages verschmierte die Masse jedoch völlig.

2. Mit amalgamiertem Aluminium.

Nach der von H. Wislicenus[1]) ausgearbeiteten Methode hat man es oft in der Hand, Nitrogruppen mit amalgamiertem Aluminium zu Hydroxylamin- oder Amin-Gruppen zu reduzieren, je nachdem man bei niedriger Temperatur in ätherischer oder bei höherer Temperatur in alkoholischer Lösung arbeitet. Diese Reduktionen finden nach folgenden Gleichungen statt:

1. $R.NO_2 + H_2 \longrightarrow R.NH.OH + H_2O.$
2. $R.NO_2 + 3H_2 \longrightarrow R.NH_2 + 2H_2O.$

Bei Anwendung derselben auf den Nitrobenzylidendimalonester erhielt ich in ätherischer Lösung unverändertes Ausgangsmaterial, in alkoholischer indessen glatt direkte Reduktion bis zur Amidoverbindung.

Metaamidobenzylidendimalonester,

$$NH_2\,C_6H_4.C{<}\begin{array}{l}CH{<}(COOR)_2\\ CH{<}(COOR)_2\end{array}.$$

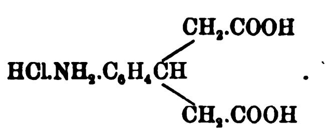
Ca. 1,5 g mit 10prozent. Natronlauge schwach angeätztes und mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung amalgamiertes, fein-

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 18.

körniges Aluminiumgries wurde zu der äthyl-alkoholischen Lösung von 5 g Ester gegeben, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und im Verlauf von 20 Stunden ca. 50 ccm Wasser aus einem Tropftrichter hinzugegeben. Vom Aluminiumhydroxyd und Gries wurde darauf abfiltriert, und der Alkohol verjagt. Das Reduktionsprodukt, ein dickflüssiges, schwach gelbrotes Öl erwärmte sich mit Salzsäure und führte durch Verseifung mit dieser Säure zu einer Dicarbonsäure, die sich als identisch erwies mit dem Chlorhydrat der Metaamidophenylglutarsäure, dessen Darstellung unten beschrieben ist.

### Reduktion der $\beta$-Metanitrophenylglutarsäure.

Nachdem die Reduktion der Nitrophenylglutarsäure mit Schwefelammonium zu einer nicht analysierbaren, zähen Masse geführt hatte, wurde dieselbe mit Zinnchlorür angesetzt, sie führte zum Chlorhydrat der $\beta$-Metamidophenylglutarsäure:



6 g Nitrophenylglutarsäure wurden mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen, 16,03 g $SnCl_2$ hinzugegeben und erhitzt. Nach 5 Minuten ist die Nitrophenylglutarsäure in Lösung gegangen und die Reduktion beendet, beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz der Amidophenylglutarsäure in langen Nadeln aus, welches abfiltriert wird. Aus der Mutterlauge läßt sich noch mehr Zinnsalz durch Einengen auf dem Wasserbade gewinnen.

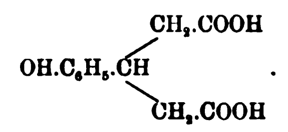
Das Produkt wird zur Entfernung der Salzsäure mit wenig Äther-Alkohol gewaschen, hierauf in möglichst wenig Wasser gelöst. Zur Gewinnung der salzsauren Amidosäure wurde hierauf in die angewärmte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren des Zinnsulfids und Einengen des Filtrates auf dem Wasserbade kristallisiert das Chlorhydrat in äußerst festen, warzenförmig angeordneten, weißen Kristallen, die an der Luft schwach rötlich werden.

Schmelzp. 100°—101°. Die Säure gibt intensiv gelbe Ligninreaktion.

1. 0,1948 g Substanz gaben 0,1057 g AgCl.
2. 0,2130 g Substanz gaben 0,1127 g AgCl.

| | Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4NCl$: | Gefunden: 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| Cl | 13,66 | 13,41 | 13,08 %. |

## Darstellung der $\beta$-Metaoxyphenylglutarsäure,



Zur Überführung der salzsauren $\beta$-Metaamidophenylglutarsäure in die entsprechende Oxy-Verbindung wurde 0,5 g Säure in schwefelsaurer Lösung diazotiert und die Lösung allmählich auf dem Wasserbade bis zur beendigten Stickstoffentwicklung erhitzt. Da ich durch Ausätherung des Produktes eine unreine, zähe Masse erhielt, war anzunehmen, daß durch das langsame Erhitzen bereits vorliegende Oxysäure zu sehr Gelegenheit hatte, kuppelnd auf noch unzersetzte Diazoverbindung zu wirken. Um dies zu vermeiden, verfuhr ich bei einer zweiten Darstellung so, daß ich die fertige Diazosäure nach halbstündigem Stehen in Eis innerhalb einer weiteren halben Stunde langsam in einen Erlenmeyer-Kolben goß, der sich in siedendem Wasser befand. Die nach dem Erkalten ausgeätherte Oxysäure kristallisierte allmählich völlig. Die pulverisierten Kristalle nahmen eine rötliche Färbung an. Schmelzp. 112°. Da die vorliegende Menge zur weiteren Reinigung nicht reichte, wurde sie direkt einer Analyse unterworfen, die ein unter diesen Umständen günstiges Resultat ergab.

0,1841 g Substanz gaben 0,3918 g $CO_2$ und 0,093 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 58,92 | 58,04 % |
| H | 5,3 | 5,66 „. |

### Darstellung der β-Paraoxyphenylglutarsäure,

$$OH.C_6H_4.CH\begin{matrix}\diagup CH_2.COOH\\ \diagdown CH_2.COOH\end{matrix}.$$

Die β-Paranitrophenylglutarsäure, deren Darstellung oben bereits beschrieben, wurde analog der entsprechenden Meta-Verbindung mit einer Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure zu dem Chlorhydrat der β-Paraamidophenylglutarsäure reduziert. Schmelzp. 224°—225°. Dasselbe ist bereits von Schroeter[1]) auf ähnlichem Wege gewonnen. Die Analyse wurde wiederholt.

0,1956 g Substanz gaben 0,1111 g AgCl.

| | Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4NCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl | 13,66 | 14,03 %. |

Die Überführung der diazotierten Paraamidophenylglutarsäure in die entsprechende Oxysäure geschah ganz wie oben bei der Meta-Säure. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt die Säure in wohlausgebildeten Kristallen zurück, die durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Petroläther leicht völlig rein weiß erhalten werden. Schmelzp. 154°—155°.

0,1176 g Substanz gaben 0,2518 g $CO_2$ und 0,0571 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 58,92 | 58,55 % |
| H | 5,3 | 5,47 „. |

### Darstellung der 2-Naphtol-1-azophenol-3-β-glutarsäure,

[Structural formula: naphthalene ring with OH at position 2, –N=N– linked to benzene ring bearing $CH\begin{matrix}\diagup CH_2.COOH\\ \diagdown CH_2.COOH\end{matrix}$.]

Die Verbindung entsteht, wenn das diazotierte Chlorhydrat der β-Metaamidophenylglutarsäure mit der entsprechenden

[1]) Ber. 35, 2704.

Menge von β-Naphtol in einer Lösung von Ätznatron gekuppelt wird. Die tiefrote alkalische Flüssigkeit scheidet beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure den Farbstoff als hochrotes Pulver ab, das beim Umrühren in eine dunkelrot und grün schillernde, kompakte Masse übergeht, beim Umkristallisieren aus Alkohol aber wieder als schön hochrotes Pulver gewonnen wird. Schmelzp. 208°. Die Verbindung zeichnet sich gegenüber anderen Benzolazo-β-Naphtolderivaten wegen ihrer Carboxylgruppen durch ihre Alkalilöslichkeit aus. Sie bildet ein rotes, in Wasser unlösliches Baryumsalz.

0,1846 g Substanz gaben 12 ccm N bei 29° und 754 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{21}H_{18}O_5N_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 7,40 | 7,04 %. |

Göttingen, im März 1907.

# Über Humussäuren;

von

**A. J. van Schermbeck.**

Im Bande 70 dieser Zeitschrift brachten die Herren Ph. Malkomesius und R. Albert einige vorläufige Mitteilungen über Humussäuren. — Der Raum dieser Zeitschrift gestattet nicht, diese Studien detailliert zu beurteilen. — Indem ich also auf die Originalarbeit verweise, will ich mich beschränken auf ein paar kurze Bemerkungen, ferner angeben, wie ich die sogenannten Humussäuren behandele, um ihren komplizierten Charakter klarzulegen (ich verweise dabei auf meine „Bodenkundlichen Grundgedanken“ S. 61 unter XXIII, wo ich die Humussäuren als einen wissenschaftlichen Lapsus bezeichnet habe) und schließlich nachweisen, wie man die Acidität eines kranken Bodens am einfachsten und sichersten bestimmt, um dann Abhilfe zu schaffen.

## I. Bemerkungen zu den obengenannten Studien.

1. Die Forscher gehen aus vom Kasseler Braun für Studien der Humussäuren. Es läßt sich wohl kaum ein Humusmedium denken, dessen Wesen so weit von dem Pflanzennährboden abweicht, als ein Stein- oder ein Braunkohlenlager. Die Druckverhältnisse bei diesem Prozeß waren sehr hohe, sowohl durch Überlagerung als durch Gasentwicklung. Die löslichen Gärungsprodukte sind nunmehr noch im Minimum und die unlöslichen dagegen im Maximum vorhanden.

2. Es extrahieren diese Forscher mit Benzol und Alkohol im Soxhletapparat, also bei relativ niedrigerer Temperatur, um das Kasseler Braun von wachs- und harzartigen Substanzen zu reinigen. Dieser Zweck kann auf diesem Wege nie erreicht werden, denn die Wachse und auch verschiedene Harze lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in genannten Lösungsmitteln nicht. Es bleiben also in dem gereinigten Kasseler Braun Wachse und Harze — allgemein gesprochen Phenole zurück.

3. Die Nitrierung des gereinigten Produktes muß also auch Nitroverbindungen dieser zurückgelassenen Wachse und Harze ergeben. Zum Beweis dafür kann ich den Herren empfehlen, diese neutrale Lösung ihres rotbraunen Nitrokörpers in Natronlauge mit Natriumkarbonat zu versetzen und sie werden die Freude haben, die gelben Kriställchen von Natriumpikrat (Natriumsalz des Trinitrophenols) ausfallen zu sehen. Noch reichlicher erhält man das Produkt, wenn man das Kasseler Braun direkt nitriert, und den erhaltenen Nitrokörper wie oben angegeben behandelt. Auch das Substitutionsprodukt weist in seinem Bromgehalt keinen Widerspruch, sondern Bestätigung auf.

4. Die Herren haben uns nicht aufgeklärt über die verschiedenen quantitativen Ergebnisse ihrer Arbeit.

5. An Stücken des Kasseler Brauns hätten die Forscher das grüne Calciumellagat beobachten können. Da ich überhaupt nur beabsichtige, einige Anweisungen zu geben, wie die Herren Malkomesius und Albert den Erfolg hätten haben können, schon längst bekannte Sachen noch einmal am Kasseler Braun zu wiederholen, welche obendrein noch durch das Bromierungsprodukt bestätigt werden, will ich nicht näher auf diese Studien eingehen, da sie doch vollkommen außerhalb der eigentlichen Humusvorgänge liegen.

## II. Zergliederung der Komplexe, welche man bisher als Humussäuren bezeichnet hat.

1. Man extrahiere das saure Material wiederholt mit siedendem Alkohol, nach der Vorschrift Fresenius' in seiner quantitativen Analyse. Aus diesem Auszuge werden die Wachse und Harze nach dieser Vorschrift ausgefällt.

### a) Wachse und Harze.

Meistens gelingt es nicht, die zurückbleibende saure Lösung vollkommen klar zu bekommen, aber wohl ist sie so hell gefärbt, daß sie mit Phenolphtaleïn als Indikator mit n/10-KOH titriert werden kann.

### b) Acidität

des Materials, nach Entfernung der leicht ausscheidenden Wachse und Harze. Es sei beiläufig bemerkt, daß diese Aci-

dität für mich der Maßstab ist zur Bestimmung des erforderlichen Kalkquantums, welches man am zweckmäßigsten als Karbonat dem betreffenden Boden zusetzt.

2. Der Rest nach der Alkoholdestillation wird getrocknet und in Wasser verteilt, auf dem Wasserbade erwärmt und so lange tropfenweise n/10-KOH zugesetzt, bis sich die Flüssigkeit während einer halben Stunde neutral erhält. Dieser Auszug wird mittels Zentrifugierens von dem ungelösten Rest getrennt.

Der verbleibende Rest wird mit dem äquivalenten Quantum Schwefelsäure während einer halben Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, der erhaltene Auszug abfiltriert und der Filterrest gründlich ausgewaschen.

Die beiden Auszüge werden vereint. Diese Mischung schüttelt man mit Äther, bis sich eine Art Emulsion gebildet hat, d. h. bis der Äther sich nicht wieder so schnell vom Wasser trennt. Zentrifugiert man diese Emulsion, dann werden gallertartige Massen vom Äther getragen in die obere Partie gedrängt, so daß man die mehr oder weniger dunkle Lösung mit einem Heber mit ausgezogener Spitze unter der Gallerte abführen kann. Die Gallerte verschließt schließlich selbst den Heber.

*α*) Die Gallerte wird vom Äther befreit, indem das Zentrifugierglas in ein erwärmtes Wasserbad gebracht wird. Sammelt man die ätherfreie Lösung und wägt man dieselbe, um sie danach einzudampfen und bei ca. 150° zur Gewichtskonstanz zu trocknen, dann erhält man die Trockensubstanz, welche mit dem ausgetriebenen Wasser Kolloidmolekel bildet. Bei näherer Erforschung stellt sich die Trockensubstanz als beinahe reine Kieselsäure heraus. Wir erhalten dadurch das Maß der Wassermolekel, welche mit einer Kieselsäuremolekel als Kolloidmolekel auftreten können. Es empfiehlt sich, die ätherfreie Lösung nach Gewicht und Volum festzustellen. Durch das Trocknen erhält man den Beweis, daß mehr Gramme Wasser ausgetrieben wurden, als das Volum ccm aufwies. Mit anderen Worten: in den Kolloidmolekeln tritt das Wasser in verdichteter Form auf, welche Erscheinung uns die Benetzungswärme eines Bodens erklärt.

c) Kolloide.

β) Die Lösung, unter der Gallerte abgezogen, wird mit einer frischen Ferrosulfatlösung tropfenweise versetzt, bis in der geklärten Lösung kein Niederschlag mehr entsteht.[1]) Der ausgefallene Niederschlag, auf dem Filter gesammelt, getrocknet, gewogen, eingeäschert und gewogen, ergibt uns das Maß für organische Säuren, welche in Wasser nicht lösliche Ferrosalze bilden.

d) Abkömmlinge von Gallussäure usw.

γ) Wird die zurückbleibende klare Lösung mit n/10-KOH titriert, dann finden wir dadurch das Maß für die Säuren welche sich auf dem Wasserbade aus dem Bodenmaterial ab, gespalten haben und vermutlich im Bodenmaterial (Ausgangsmaterial) nicht anwesend waren.

e) Saure Spaltungsprodukte der Operation.

Durch dieses Verfahren glaube ich deutlich darzutun, daß die sogenannten Humussäuren, welche man aus einem Alkalibodenauszuge mittels Mineralsäure ausfällt, nichts weiter sind als Absorptionskomplexe, welche sich bilden, indem Kolloide und Harze durch Elektrolyte zum Ausfällen gebracht werden und nun in diesem Koagulum von den verschiedensten Elektrolyten, je nach ihren spezifischen Dissoziationskonstanten, in konzentrierterem Zustande Quoten absorbieren, als sie in der wäßrigen Lösung vorkommen. (Vergl. Zeitschrift für das Forstwesen 1903, S. 736, ebenda Februarheft und Märzheft; wie auch in demselben Jahrgange S. 588.)

III. Bestimmung der Acidität (Säurewert) eines Bodens in bezug auf das Pflanzenleben.

Indem ich hinweise auf die Arbeiten von G. Stiehr „Über das Verhalten der Wurzelhärchen gegen Lösungen", Kiel 1903 und von Walter Maxwell „Die relative Empfindlichkeit von Pflanzen gegenüber dem Säuregehalt des Bodens", Landw. Vers. Stat. Bd. 50 S. 325, muß man sein Staunen

[1]) Am besten bedient man sich einer bekannten Lösung des Mohrschen Salzes.

darüber aussprechen, wie es überhaupt möglich ist, daß man seitens der Forschung so lange Verfahren beibehalten hat, welche von der Erfahrung geradezu verurteilt werden müssen. So z. B. die Bestimmung des Säurewertes im kranken Boden, also mit träger Humusgärung. Die bis jetzt anerkannte beste Methode Fackes gibt immer noch Säurewerte, welche zu ganz enormen Ausgaben für Kalkdüngung führen, und keineswegs biologisches Vertrauen verdienen.

Es soll hier nicht eine Kritik der Fackeschen Methode zur Bestimmung der Acidität geliefert werden, welche doch bezweckt, die erlaubte Kalkdüngung zu berechnen. Nun sollen hier mitgeteilt werden die Ergebnisse einer chemischen Arbeit, welche auf meine Veranlassung von Herrn P. Melchior unter Leitung des Herrn Dr. Coops (Dozent für Chemie an der hiesigen landwirtschaftlichen Schule) ausgeführt wurde. Herrn P. Melchior muß ich dafür hier meinen verbindlichsten Dank abstatten, während Dr. Coops die Freundlichkeit gehabt hat, die Richtigkeit der Ergebnisse, so wie ich dieselben hier mitteilen werde, zu bestätigen.

Bodenart: Trockentorf eines annähernd hundertjährigen Kiefernbestandes, welcher auf der Heide gesäet wurde; die Heide trug damals Eichenstockausschläge, welche stellenweise noch stark im Bestande vertreten sind. Die tiefergehenden Kiefernwurzeln sind durchweg erkrankt oder funktionieren nur sehr schwach, mit dem Erfolg, daß die Kiefern durchweg drehwüchsig sind.

Die organische Decke wurde am 19. Februar d. J. genommen in einem Stich von 2,25 $dm^2$.

Das Material wog 589,585 g; nachdem es verteilt und in Flaschen untergebracht war, hatte es durch Verdunstung 6,085 g Wasser verloren, so daß die analytischen Ergebnisse berechnet werden müssen auf 583,500 g frische Substanz. Im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure bei einer Dampfspannung von 20—30 mm getrocknet, erreichten 33,660 g des frischen Materials mit 22,660 g Gewichtskonstanz. — Also verdunstbares Wasser 11,000 g. — Die Einäscherung ergab 9,205 g. Daraus geht hervor:

| | Asche | Verdunstbares Wasser | Organ. Substanz u. Struktur-Wasser | Aschenfreie frische Substanz |
|---|---|---|---|---|
| 137,64 g fr. Substanz | 37,64 | 44,98 | 55,02 | 100 |

Trocknen bei 105° ergab:

| | Asche | Trockenverlust | Trockensubstanz | Aschefreie frische Substanz |
|---|---|---|---|---|
| 127,88 g fr. Substanz | 27,88 | 49,35 | 50,65 | 100 |

**Auf diese Bodenart wurde die Methode Fackes angewandt.**

| | I. Bestimmung | II. Bestimmung |
|---|---|---|
| Nach 3 Stunden ergaben | 10,188 g | 10,617 g frische Substanz |
| eine Entwicklung von | 0,043 g | 0,046 g $CO_2$. |
| Fortsetzung ergab in | | |
| 71 Stunden in Sa. | 0,126 g | — |
| in 48 Stunden in Sa. | | 0,100 g $CO_2$. |

Dieses, sorgfältig übereinstimmend gehalten mit dem Material für das Trocknen im Exsikkator, kann also dementsprechend berechnet werden.

Nach diesem Ergebnis finden wir hier die sehr übereinstimmende Aciditäten auf 10 g frischen Materials von

| | | |
|---|---|---|
| | 0,0422 g | 0,0433 g $CO_2$ |
| auf | 3,268 g | 3,268 g $H_2O$, |

durchschnittlich 0,04275 g $CO_2$, entsprechend 0,070926 g HCl.

Nach dieser Methode finden wir, daß das verdunstbare Wasser im Boden am 19. Februar den Säurewert von einer 2,17 prozent. Salzsäurelösung haben müßte.

**In dieser Bodenart wurde der Charakter der sogenannten Humussäuren bestimmt.**

10,652 g frischer Boden ergaben 0,070 g Wachse,
" " " " 0,221 g ausfallende Harze.

Es blieb eine Lösung zurück mit einem Säurewert von 0,4 ccm n-HCl. Diese Lösung wurde mit n/10-$Ba(OH)_2$ neutralisiert, wobei ein Niederschlag ausfällt. — Es verhielten sich die Baryumquantitäten, die ausgefällt werden, zu denjenigen, welche in Lösung verbleiben, wie 3 : 43.

| | |
|---|---|
| Der trockene Rest nach der Alkoholextraktion | 6,162 g |
| Ausgefällte Wachse und Harze | 0,291 g |
| Glühverlust der trockenen Substanz in der Lösung nach Entfernung der Wachse usw. | 0,203 g |
| Summa: | 6,656 g. |

Es wurden also vom Alkohol höchstens 10,652 — 6,656 = 3,996 g Wasser ausgezogen.

Dieses Muster enthielt mindestens 2,423 + 0,066 = 2,489 g Asche, also aschenfreie frische Substanz: 8,163 g.

Das vom Alkohol aufgenommene Wasserquantum war also mindestens 48,95 % der aschenfreien frischen Substanz, also sehr nahe übereinstimmend mit dem Trocknen bei 105° (0,4 % (Differenz). — Der obige Säurewert in der Lösung nach dem Auszuge der Wachse, Harze usw. mit absolutem Alkohol, bezogen auf den Wasserverlust im Exsikkator 44,98/100 $x/8$, 163 = $x$ = 3,651 g verdunstbares Wasser. — 0,4 ccm n HCl = 0,0144 g HCl, bezogen auf 3,651 g Wasser, gäbe eine Lösung von 3,95 ‰ Salzsäurelösung; entsprechend dem Bodenwasser, sobald die Wachse und Harze aufgeschlossen sein würden.

Der trockene Rest nach Entfernung der Wachse und Harze usw. auf dem Wasserbade blieb nach Zusatz von 8,8 ccm n-KOH während einer halben Stunde neutral.

Diese Lösung wurde vom ungelösten Reste durch Zentrifugieren getrennt, der Rest mit gleichem Quantum n-$SO_4H_2$ während einer halben Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, die erhaltene Lösung abfiltriert und mit dem alkalischen Auszuge vereint. — Es fiel kein Niederschlag aus. Die eine Hälfte wurde mit $K_2SO_4$ versetzt; es fiel aber nichts aus; wohl aber war die Acidität bedeutend herabgemindert, denn jetzt genügten 1,5 ccm n-KOH zur Neutralisierung; es müssen sich also Absorptionskomplexe gebildet haben, welche nicht direkt von der Kalilauge aufgeschlossen werden. — Die Acidität war jedoch gefallen von 8,8 ccm n-KOH auf 3 ccm n-KOH.

Die andere Hälfte dieser Mischung beider Lösungen wurde mit Äther geschüttelt, bis sich der Äther nicht mehr von der Lösung abtrennte. Danach wurde abermals zentrifugiert. — Die Gallerte, welche jetzt obenauf stand, wurde mit dem Heber von der Lösung geschieden. Die Gallerte wurde ätherfrei gemacht und wog nur 8,740 g, getrocknet 0,048 g, und die Asche davon (beinah reines $SiO_2$) wog 0,011 g. — Es stellt sich also heraus, daß 0,011 g $SiO_2$ mit 8,729 g $H_2O$ als geschlossenes Molekül auftreten kann, welche vom Äther aus der Lösung emporgebracht werden können. — Dieses Verhältnis entspricht 1 Mol. $SiO_2$ auf 266,3 Mol. $H_2O$, so daß wir hier ein Hydrogel von $SiO_2$ hätten mit einem Molekular-Gewicht von annähernd 48000 (47 990,5).

Die gefärbte Lösung, unter der Gallerte weggezogen, wurde in drei Teile zerlegt.

Es stellte sich heraus, daß das Schütteln mit Äther die Acidität noch mehr herabgemindert hat, denn die drei Teile zusammen beanspruchten zur Neutralisierung im ganzen nur 1,07 ccm n-KOH, entsprechend 2,14 ccm für die ganze Mischung, anstatt 8,8 ccm der anfänglichen Lösung.

Ein Drittel gab mit einer Lösung des Mohrschen Salzes eine Fällung:

0,060 g getrocknet, welche
0,022 g Asche zurückließ.

Für die ganze Mischung hätte dies eine Fällung von 0,360 g Gewicht ergeben mit 0,132 g Asche.

### Direkte Behandlung mit n/10-KOH auf dem Wasserbade und Ausfällen mit einem geringen Überschuß von Schwefelsäure.

10,716 g des frischen Materials blieben mit 10,6 ccm n-KOH während einer halben Stunde neutral.

Mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure fiel aus der Komplex, welchen man früher als Humussäuren bezeichnete.

| | |
|---|---|
| Es wurde davon erhalten als Trockensubstanz | 0,940 g |
| mit Gesamtasche | 0,042 g. |

Betrachten wir zum Vergleich die partielle Ausfällung von Wachsen und Harzen, von Kieselsäure und Stoffen mit Ferrosulfat ausgeschieden, dann ergaben 10,652 g der frischen Substanz:

| | |
|---|---|
| Wachse und Harze | 0,291 g |
| Kieselsäure | 0,288 g |
| Fällung mit Ferrosulfat | 0,360 g |
| Summa: | 0,939 g |
| mit Gesamtasche 0,066 + 0,132 | 0,198 g. |

Erwägt man aber, daß in der Lösung des Alkoholextraktes, nach Entfernung des Alkohols, noch 0,203 g organischer Substanz zurückblieb, dann ist wohl kaum eine andere Annahme möglich, als daß die sogenannten „Humussäuren" nichts weiter sind, als die Summe der Wachse, Harze, Mineralkolloïde, der Gerbstoffderivate, welche von Elektrolyten ausgefällt werden und in ihrem Koagulum umsomehr Elektrolyte absorbieren, je verdünnter die Lösung ist, aus welcher sie ausfallen. — Daher bleibt bei direktem Auszug mit Alkali und Ausfällen mit Mineralsäuren so viel weniger Asche zurück, als wenn diese Ausfällung partiell aus verschiedenen Lösungen stattfindet.

### Extraktion mit destilliertem Wasser und Auspressen des Filterrestes.

26,265 g frisches Material enthielten, entsprechend dem Muster für das Trocknen im Exsikkator, 11,813 g verdunstbares Wasser.

Der Auszug hatte einen Säurewert übereinstimmend mit 0,18 ccm n-HCl = 0,00657 g HCl. Diese Säure, auf das verdunstbare Wasser bezogen, würde einer Salzsäurelösung von 0,5561 ‰ entsprechen.

### Folgerungen.

Zur Beurteilung eines Bodens mit Rücksicht auf seine Acidität, als Gefahr für die Pflanzenwurzel (speziell für die Wurzelhaare), ist ein Wasserauszug, mit Auspressen des Restes in einer Schraubenpresse, neben einer Bestimmung des Wassergehaltes, das am meisten empfehlenswerte Verfahren. Zunächst ist es das natürlichste und obendrein kann jeder Praktiker solche Bestimmung selbst ausführen.

Zur Melioration eines kranken Bodens, wobei es besonders darauf ankommt, eine auch nur zeitweise alkalische Reaktion des Bodens zu verhüten, verfährt man am besten, indem man den Boden mit konzentriertem, heißem Alkohol auszieht. Man destilliert den Alkohol zurück und setzt Wasser hinzu, um den letzten Alkoholrest auszutreiben.

Die so erhaltene Lösung wird in zwei gleichen Teilen verteilt.

A) Die erste Hälfte wird heiß mit n/10-KOK neutralisiert. Die Operation ergebe eine Acidität von a ccm Normalsäure.

B) Aus der zweiten Hälfte läßt man die Wachse und Harze so weit wie möglich ausfallen. Man filtriert und titriert die Lösung. Diese Operation ergebe eine Acidität von b ccm Normalsäure für den Säuregrad, welcher im Boden auftreten kann, falls die Wachse und Harze aufgeschlossen werden.

Die Acidität der Harze ist in diesem Falle (a – b) ccm Normalsäure.

Für das Erschließen der Harze kann man irgend eine organische Stickstoffdüngung anwenden, sehr zweckmäßig Ahle oder auch das käufliche Ammoniumkarbonat $[NH_4)_2CO_3 + 2(NH_4.HCO_3]$, als Lösung angewandt. Von diesem Salz ist für jedes ccm Normalsäure 47,5 mgr anzuwenden.

Die jetzt erschlossenen löslichen Säuren müssen dann aber neutralisiert werden können und zwar am zweckmäßigsten mit Calciumkarbonat. Zu dem Zwecke braucht man für jedes der bestimmten a ccm Normalsäure 50 mgr $CaCO_3$.

Nach diesem Verfahren wird obiger Boden zu einer vergleichenden Versuchsreihe vorgerichtet. Anderenortes werden die Kulturergebnisse mit verschiedenen Sämereien von Holzarten mitgeteilt werden.

Für diese Zeitschrift glaubte ich mich auf den speziell praktisch-chemischen Teil beschränken zu müssen.

---

Anmerkung. Die in dieser Mitteilung veröffentlichten, analytischen Ergebnisse wurden unter Leitung des Unterzeichneten von Herrn P. Melchior im chemischen Laboratorium der hiesigen Reichlandwirtschaftlichen Schule erzielt.

Dr. G. H. Coops, Wageningen.

---

# Über das Diphenyl-γ-pyridylcarbinol;

von

**A. E. Tschitschibabin.**

Im Hinblick auf das Interesse, welches die organischen Farbstoffe überhaupt und besonders die Triphenylmethanfarbstoffe erweckten, schien es mir interessant, Substanzen darzustellen, welche vom Triphenylcarbinol dadurch sich unterscheiden, daß in denselben die Phenylgruppen des Carbinols durch heterocyclische Radikale ersetzt sind. Aus der Untersuchung der Neigung solcher Carbinole zur Bildung von gefärbten Derivaten konnte man wohl einige Hinweise zur Entscheidung der Frage über die Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe zu erhalten hoffen. Und besonders interessant wäre es, die Carbinole, welche Pyridinreste enthalten, in dieser Hinsicht mit amidierten Triphenylcarbinolen zu vergleichen.

Als eine solche Substanz erscheint das Diphenyl-γ-pyridylcarbinol. Zu dessen Darstellung benutzte ich die Einwirkung von Magnesiumbromphenyl auf das vor 5 Jahren von mir dargestellte Phenyl-γ-pyridylketon (γ-Benzoylpyridin).[1] Es zeigte sich, daß diese Reaktion wirklich das Diphenyl-γ-pyridylcarbinol mit fast theoretischer Ausbeute gab.

Zum Magnesiumbromphenyl wurde tropfenweise das γ-Benzoylpyridin (beide in ätherischen Lösungen) zugesetzt. Jeder Tropfen ruft Zischen und Bildung eines weißen Niederschlags hervor. Nach dem Zugießen der ganzen Menge wurde das Produkt durch Eiswasser zerlegt und dann mit überschüssiger verdünnter Salzsäure behandelt. Die wäßrige Lösung wurde von der Ätherschicht abgetrennt und durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak das weiße Pulver ausgefällt, welches nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen sich als fast reines Diphenyl-γ-pyridylcarbinol[2]) erwies.

---

[1]) Journ. d. Russisch phys.-chem. Ges. 33, 700 (1901).

[2]) Zuweilen enthält es noch Spuren von Magnesia, dann muß man es nochmals in verdünnter Salzsäure auflösen und durch Ammoniak fällen.

Das Diphenyl-$\gamma$-pyridylcarbinol löst sich schwer in der üblichen Lösungsmitteln: Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, ist fast unlöslich in Wasser und in Petroläther. Es kann als ein körniges kristallinisches Pulver durch Kristallisation aus einer großen Menge heißem Essigester, oder aus heißem Essigsäureamylester erhalten werden, in welchem es sich gut löst. Das Carbinol schmilzt bei 203°.

0,2332 g Substanz gaben 0,1258 g $H_2O$ und 0,7013 g $CO_2$.

| | Berechnet für $C_{18}H_{15}ON$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 82,76 | 82,43 % |
| H | 5,75 | 5,99 „. |

Das Carbinol löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren. Die Lösung in verdünnter Salzsäure hinterläßt beim Abdampfen eine dicke Masse, welche beim Stehen im Exsikkator in drei Monaten nicht kristallisierte. Eine gleichfalls nicht kristallisierende Masse wurde auch beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung des Carbinols erhalten. Beim Verdampfen der wäßrigen Lösung an der Luft wurde eine kristallisierte Masse (Nadeln) erhalten. Diese Nadeln enthalten Kristallwasser und verwandeln sich beim Stehen im Exsikkator in das oben erwähnte durchsichtige Harz.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung des Carbinols mit Platinchlorid wird das Chloroplatinat amorph gefällt, welches beim Stehen und besonders nach dem Reiben des Glases mit Platindraht sich in orangerote kristallinische Körner verwandelt, die bei 188°—190° unter Zersetzung schmelzen. Beim Versuche, das Platinat aus heißer verdünnter Salzsäure umzukristallisieren, schied sich das Platinat zuerst in amorphem Zustande aus; doch nach dem Reiben mit Platindraht verwandelte es sich in kristallinische Körner.

0,3325 g Substanz gaben 0,0679 g Pt, oder gefunden 20,42 % Pt.

Berechnet für $(C_{18}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$, „ „ 20,73 „ „

„ „ $(C_{18}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$, „ „ 21,57 „ „.

## Das Pikrat des Diphenyl-$\gamma$-pyridylcarbinols.

Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung, welche durch Mischen von äquivalenten Mengen des Carbinols und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung erhalten wird, hinterbleibt ein dickes Harz, welches beim Versuche, es aus Aceton und Essigester

zu kristallisieren, nicht dazu gebracht werden konnte. Beim Erwärmen des Harzes mit Benzol verwandelte es sich aber in eine kristallinische Masse, welche aus sehr feinen Nädelchen bestand. Größere, jedoch immerhin feine Nadeln werden beim Umkristallisieren aus heißem Benzol erhalten. In heißem Benzol sind die Nadeln ziemlich gut löslich, in kaltem schwer. Die Nadeln enthalten Kristallbenzol, welches sie, wie es scheint, schon beim Trocknen durch Pressen unter Filtrierpapier zum Teil verlieren. Das Trocknen der bei 60° schnell gepreßten Kristalle weist auf den Gehalt eines Moleküls Benzol hin; dabei sintert aber die Substanz ein wenig zusammen.

Die Versuche, durch Erwärmen der Carbinolsalze Salze zu erhalten, die der Farbbase entsprechen (durch Ausscheiden von Wasser entstanden), schlugen fehl. Das Diphenyl-γ-pyridylcarbinol besitzt also eine geringere Neigung zur Bildung der Farbstoffe, als das p-Amidotriphenylcarbinol, und noch geringere, als das p-Dimethylamidotriphenylcarbinol. Aus der ersten der genannten Substanzen wird z. B. nach den Versuchen von Baeyer und Villiger leicht das tiefrote Pikrat erhalten.

Nichtsdestoweniger äußert das Carbinol noch einige Neigung zur Bildung gefärbter Stoffe. So löst es sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe auf. Diese Färbung verwandelt sich bei langem Stehen in eine schmutzigbraune, was mit einer chemischen Veränderung der Substanz verbunden ist. Eben solche tiefrote Lösung wird beim Lösen des Carbinols in konzentrierter, schwach salzsaurer wäßriger Zinkchloridlösung erhalten. Auch in diesem Falle kommt bei längerem Stehen ein Übergang der Farbe ins Braune vor. Aus den roten Lösungen fällt Ammoniak das unveränderte Carbinol aus.

Entschiedenere Resultate im Sinne der Bildung von Farbstoffen darf man von der Untersuchung der Phenyldipyridylcarbinole erwarten. Zur Gewinnung der letzteren beabsichtige ich einige Versuche anzustellen.

Petrowskoje Rasumowskoje, Landwirtschaftl. Institut.

# Über Bornyl- und Fenchylderivate;

von

J. Kondakow und J. Schindelmeiser.

Durch die Untersuchungen in unserem Laboratorium ist unwiderruflich die allgemein angenommene Folgerung, daß die sekundären hydroaromatischen Alkohole unter Einwirkung von Haloidverbindungen des Phosphor ($PX_3$) und Wasserstoffs ($HX$) nur sekundäre Haloidanhydride bilden, widerlegt worden. Dasselbe fand auch bei den hydroaromatischen sekundär-sekundären und sekundär-tertiären Glycolen statt, in welchen die sekundären Hydroxylgruppen in unmittelbarer Nähe zum tertiären Kohlenwasserstoffatom stehen ($\alpha$-Glycole) oder durch ein Kohlenstoffatom getrennt sind ($\beta$-Glycole). Ein eingehenderes Studium dieser Reaktion zeigte dabei, daß bei der Überführung z. B. der angeführten Alkohole in Haloidanhydride komplizierte Umwandlungen vor sich gehen. Gegenwärtig kann man für bewiesen erachten, daß dabei in erster Linie eine Razemisation und geometrische Isomerisation vollständig oder zum Teil stattfinden. In der darauffolgenden Phase entstehen aus den gebildeten geometrischen Isomeren selbständige Haloidderivate von verschiedener Beständigkeit, abhängig wahrscheinlich von der Raumlagerung der Haloide und des Wasserstoffs in ihnen. Die einen von diesen sekundären Isomeren besitzen, wie erscheint, eine so unbeständige Atomlagerung, daß sie sich leicht zu tertiären umwandeln. Diese Umwandlung geht entweder infolge einer Atomwanderung oder durch einen in der intermediären Phase entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoff vor sich, welcher leicht die abgetrennten Haloidwasserstoffsäuren in umgekehrter Richtung addiert. Weiter zeigte es sich, daß diese Umgruppierungen in einigen Fällen nicht die Veränderung des Grundkerns des Alkoholmoleküls nach sich ziehen, in anderen Fällen erfolgen tiefe Umänderungen. Noch bei den ersten Untersuchungen des einen von uns[1]) wurden aus einigen sekun-

[1]) Ber. 28, 1618 (1895).

dären hydroaromatischen Alkoholen entweder nur unbeständige Haloidanhydride oder gleichzeitig mit ihnen auch beständige gebildet. In der Folge wurde durch Variation der Reaktionsbedingungen ein Weg gefunden, die Menge der einen oder anderen Haloidanhydride zu vergrößern. Damals wurden die beständigen Haloidanhydride für sekundäre, die unbeständigen für tertiäre angesehen. Und da man damals einige Alkohole, welche man jetzt als stereoisomere sekundäre, z. B. das Isoborneol, annimmt, zu den tertiären zählte, so werden die entsprechenden unbeständigen Haloidanhydride, wie selbstverständlich, gleichfalls zu den tertiären gerechnet. Wenn das Isoborneol nach den Anschauungen von Montgolfier, Haller, Jünger-Klages, die auch jetzt von Bredt geteilt wird, sich in der Tat als Stereoisomeres des Borneols erweist und nicht als tertiärer Alkohol, wie seinerzeit v. Baeyer, Wagner, Semmler u. a. annahmen, so müssen die unbeständigen Haloidanhydride, welche aus dem Borneol entstehen, natürlich den beständigen stereoisomer sein. Folglich verlieren die tatsächlichen Ergebnisse unserer Untersuchungen nicht ihre Bedeutung, bekommen aber nur eine andere Erklärung im Einklange mit der augenblicklichen Lage dieser Frage. Wenn der oben angegebene komplizierte Umwandlungscyclus bei der Bearbeitung der angeführten Alkohole selbst unter Einwirkung der Haloidwasserstoff- und Phosphorhaloidverbindungen vor sich geht, so wird etwas ähnliches, wie es scheint, nicht bei der Einwirkung von organischen Säuren beobachtet. Ebenso finden wir auch keine Hinweise in der Literatur darüber, wie sich die Ester und die gemischten Äther derselben sekundären Alkohole zu den Haloidwasserstoffsänren verhalten.

Diese Tatsache regte uns an, die Beziehungen der Ester der sekundären hydroaromatischen Alkohole zu den Haloidwasserstoffsäuren zu prüfen, um dadurch festzustellen, ob das obenangeführte komplizierte Verhalten zu den Haloidwasserstoffsäuren bei den Alkoholen selbst und ihren Estern beibehalten werde, und ob dabei nicht Hinweise gefunden werden könnten, durch welche einige intermediäre Phasen dieser komplizierten Umwandlungen der Alkohole erklärt würden Versuche, welche mit dem Bornyl und Fenchylacetat ausgeführt wurden, brachten uns zu folgenden Ergebnissen.

Durch die Untersuchungen von Berthelot, Kachler-Spitzer, Riban, Reychler[1]), die die Beziehung des Borneols zu HCl, Kachler und Wallach, welche das Verhalten desselben zu $PCl_5$ untersuchten, ist bekannt, daß dabei ein Chlorid entsteht, welches in der Folge aus dem Isoborneol durch Behandeln mit denselben Verbindungen ($PCl_5$, HCl) oder aus dem Camphen durch Addition von Chlorwasserstoff (Berthelot, Riban, Kachler-Spitzer, Semmler, Jünger-Klages, Reychler) erhalten wurde. Das auf diese Weise aus dem Borneol entstandene Chlorid wurde so lange als sein eigentliches Derivat gehalten, bis von dem einen von uns die Behauptung aufgestellt wurde, daß bei allen diesen sekundären Alkoholen während dieser Reaktion eine Isomerisation vor sich geht, die zu einem Gemenge von beständigen (angenommen sekundären) und unbeständigen (damals für tertiär gehaltenen) Haloidanhydriden führt. Wagner und Brickner[2]) stellten fest, daß aus dem Borneol beim Behandeln mit $PCl_5$ keine einheitliche Chlorverbindung, im Gegensatz zu der existierenden Annahme, entsteht, sondern sich tatsächlich gemäß unserer Behauptung ein Gemenge zweier Chloride bildet.

Das eine von ihnen, welches in vorherrschender Menge entsteht, das unbeständige, wurde als dem Isobornylchlorid oder Chlorwasserstoffcamphen entsprechend angenommen; das andere beständige, das in sehr geringer Quantität erhalten wird, sehen Wagner und Brickner als den Kindtschen Campher an, nur auf Grund seiner Beständigkeit, die dieser Verbindung ähnlich war. Da er aber nicht isoliert war, sich vielmehr in einem Gemenge von sauerstoffhaltigen Verbindungen, wahrscheinlich Borneol oder Isoborneol, befand, so konnten Wagner und Brickner eigentlich keine tatsächlichen Beweise zugunsten ihrer Meinung geben, und stützten sich hauptsächlich auf Kondakows oben angeführte Behauptung, was aber nicht von Hesse[3]) berücksichtigt worden war. Dieses beständige Chlorid wird jetzt als eigentliches sekundäres Bornylchlorid

[1]) Nach Reychler enthielt das Borneol in alkoholischer Lösung kein Chlorid.

[2]) Ber. 32, 2308 (1899).

[3]) Ber. 39, 1127 (1906).

angenommen, das unbeständige, dem Isoborneol entsprechende, wurde für ein tertiäres, aber nicht dem ersten stereoisomeres Chlorid, wie jetzt, gehalten. Auf solche Weise hatten wir bis jetzt zur Darstellung des beständigen Bornylchlorids nur einen indirekten Weg, durch Umwandlung des Pinens zum Kindtschen Campher, weil keine andere Möglichkeit vorlag, es in irgend welcher größeren Menge direkt aus dem Borneol selbst zu gewinnen.

Als Wagner-Brickner die schon von mir gewonnenen Schlüsse aus dem oben angeführten Beispiele über die Wirkung des $PCl_5$ gezogen hatten, so zeigten sie damit, daß auch beim Behandeln des Borneols mit Haloidwasserstoffsäuren ebenfalls solch ein Gemenge nur mit vorherrschendem beständigem Haloidanhydrid erhalten wird. So gewannen sie durch Bearbeitung des Borneols mittelst Jodwasserstoffsäure und Befreiung der Reaktionsprodukte von unbeständigem Jodid das echte Bornyljodid, identisch mit dem Jodwasserstoffpinen. Darauf hat Zelinsky[1]), die Reaktionsbedingungen mit Jodwasserstoff auf das Borneol nach Wagner umändernd und sich an die Bedingungen von Kachler[2]) haltend, aus dem rechts- und links-Borneol dasselbe Bornyljodid gewonnen, mit schwacher Rechtsdrehung aus dem ersteren und optischer Inaktivität aus dem letzteren.

Zelinsky wandelte, ohne das beständige Jodid vom unbeständigen zu reinigen, es direkt mit Hilfe von Magnesium und Kohlensäure zu Camphancarbonsäure vom Schmelzp. 69°—70° um. Da aber nach den Versuchen dieses Forschers selbst das Jodwasserstoffpinen[3]), unter den oben angeführten Bedingungen wenig von dieser Säure bildet, sich aber zum größten Teil in einen gesättigten flüssigen Kohlenwasserstoff mit einer geringen Beimengung des festen von der Schmelztemperatur 140° umwandelt, so muß man annehmen, daß das erste Jodid sich vom echten sekundären Bornyljodid bedeutend unterscheidet. Auf diesen Umstand hatte Zelinsky keine Rücksicht genommen

---

[1]) Ber. 35, 4417 (1902).
[2]) Ann. chem. 197, 99 (1879).
[3]) Journ. russ. chem. Ges. 1902, S. 645.

und er blieb bis jetzt unaufgeklärt. Auf solch eine Weise waren Methoden, die gute Ergebnisse mit echten sekundären Haloidanhydriden des Borneols, besonders Bornylchlorid, gaben, nicht vorhanden. Folglich lagen auch unanfechtbare direkte Beweise, welche bestätigen, daß der Campher von Kindt ein echtes Derivat des Borneols ist und aus ihm gewonnen werden kann, nicht vor. Dieser Mangel kann durch die unten angeführten Versuche als beseitigt betrachtet werden.

Zu unseren Versuchen, die in dieser Richtung von uns weiter mit anderen sekundären und tertiären Alkoholen ausgeführt wurden, dienten Ester und gemischte Äther der hydroaromatischen Alkohole. Das Acetat des l-Borneols, ausgeschieden aus dem Öle der *Abies sibirica* mit dem Schmelzpunkt 29°; $(\alpha)_{D18} = -43{,}63^{0}$ und welches nach dem Verseifen ein Borneol vom Schmelzp. 203°—204° $(\alpha)_{D20} = -30{,}16^{0}$ gab, wurde mit Chlorwasserstoffessigsäure bei 125° drei Stunden lang behandelt. Das Produkt, welches aus dem Acetat erhalten wurde, erwies sich als reines Chlorwasserstoffpinen, da es nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 124° schmolz, sogar auch nach dem Hinzufügen von Kindtschem Campher. Das Chlorid, sorgfältig durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, reagiert nicht mit alkoholischer Silbernitratlösung; mit viel Wasser bei 120° erhitzt, spaltet es nur 25% Chlor ab. Nach dem Behandeln mit Wasser schmolz das Chlorid etwas niedriger bei 118°—121°, augenscheinlich hängt diese Erscheinung von einer Beimengung einer gewissen Menge entstandenen Camphens ab. Das beschriebene Chlorid hat weder vor noch nach dem Behandeln mit Wasser ein Drehungsvermögen. In diesem Fall haben wir ein erstes Beispiel einer direkten Umwandlung des angewandten Acetats zu dem entsprechenden einheitlichen sekundären Bornylchlorid ohne eine Beimengung eines stereoisomeren (oder eines tertiären), aber razemisiert. Diese Tatsache ist ein neuer wesentlicher Beweis dafür, daß das Chlorwasserstoffpinen ein echtes Bornylchlorid ist und daß es nach dem beschriebenen Verfahren in beliebiger Menge erhalten werden kann. Wenn wir einerseits die alten Fälle berücksichtigen, wo geringe Mengen von Borneol mit einer Beimengung, vielleicht von Isoborneol oder Terpineol, bei der Zerlegung von Chlorwasserstoffpinen durch alkoholische

Kalilauge oder auch Wasser bei 200° [1]) entstanden und andrerseits die neuesten Versuche über den Kindtschen Campher, um durch Zerlegen seiner Oxydationsprodukte mittels Wasser aus den Magnesiumverbindungen (Houben, Bouchardat, A. Hesse) zum Borneol und dabei optisch aktiven zu kommen, betrachten, so kann man den gegenseitigen Umwandlungscyclus des Borneols und Pinens durch das Chlorid wieder in das Borneol als ganz vollständig betrachten. Es müssen nur noch die optischen Eigenschaften der Haloidanhydride des Borneols nachgeprüft werden, ob sie den bekannten Haloidwasserstoffverbindungen des Pinens entsprechen. Zur Aufklärung besonders dieser Abhängigkeit, welche zwischen den Haloidwasserstoffverbindungen sowohl des l- als d-Pinens, als auch den Kohlenwasserstoffen selbst besteht, wird es nicht überflüssig sein, folgende Übersicht zu geben, in welcher die hauptsächlichsten Ergebnisse angeführt sind.

Pinen und seine Haloidhydrate.

| Linkspinen. | Chlorhydrate. | |
|---|---|---|
| $[\alpha]_j = -43{,}88^\circ$ | $[\alpha]_j = -34{,}07^\circ$ | [2]) |
| $[\alpha]_j = -43{,}3^\circ$ | $[\alpha]_r = -23{,}9^\circ$ | [3]) |
| $[\alpha]_j = -33{,}7^\circ$ } $-32{,}25^\circ$ | $[\alpha]_r = -22{,}3^\circ$ | [3]) |
| $[\alpha]_j = -42{,}3^\circ$ | $[\alpha]_j = -31^\circ$ | [4]) |
| $[\alpha]_D = -40{,}3^\circ = [\alpha]_j = -50{,}11^\circ$ | — <br> — | [5]) |
| $[\alpha]_D = -43{,}36^\circ$ | $[\alpha]_D = -30{,}06^\circ$ [$-29{,}86^\circ$] | [6]) |
| $[\alpha]_D = -41{,}99^\circ$ | $[\alpha]_D = -26{,}82^\circ$ | [6]) |
| $[\alpha]_D = -40{,}70^\circ$ | $[\alpha]_D = -27{,}86^\circ$ | [6]) |
| $[\alpha]_{D_1} = -28{,}76^\circ$ | $[\alpha]_r = -22{,}81^\circ$ | [7]) |
| — | $[\alpha]_D = -30{,}687^\circ$ | [8]) |
| — | $[\alpha]_D = -26{,}3^\circ$ | [9]) |
| $[\alpha]_D = -17{,}10^\circ$ | $[\alpha]_D = -18{,}3^\circ$ | [10]) |

[1]) Riban erhielt 11,6 % Borneol.

[2]) Soubeiran-Capitaine, Ann. Chim. Phys. **1840, 34,** 311.

[3]) [4]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] **37,** 225 (1853); **40,** 5 (1854).

[5]) Riban, Ann. Chim. Phys. [5] **6,** 31 (1875).

[6]) Flawitzky, Dissertation. Über einige Eigenschaften der Terpene und ihrer Derivate. Kasan 1880.

[7]) Biot, Ann. chim. phys. [3] **11,** 109.

[8]) Pesci, Gaz. Chim. 18, 223 (1888).

[9]) Wallach, Ann. Chem. **252,** 156 (1889).

[10]) Lang, Chem. Centralbl. **1899,** S. 557.

| | | |
|---|---|---|
| $[\alpha]_D = -17,10^0$ | **Bromhydrate.** | |
| — | $[\alpha]_j = -42,64^0$ | [1] |
| — | $[\alpha]_D = -27,802^0$ | [2] |
| — | $[\alpha]_D = -24,6^0$ | [3] |
| „ „ | **Jodhydrate.** | |
| — | $[\alpha]_j = -15,97^0$ | [4] |
| $[\alpha]_D = -37,5^0$ | $[\alpha]_D = -32,40\ [-33,34^0]$ | [5] |
| $[\alpha]_D = -41,98^0$ | $[\alpha]_D = -33,68^0$ | [6] |
| **Rechtspinen.** | **Chlorhydrate.** | |
| $[\alpha]_j = +18,9^0$ | $[\alpha]_r = +9^0$ | [7] |
| $[\alpha]_j = +22,1^0$ | $[\alpha]_r = +9,9^0$ | [7] |
| $[\alpha]_j = +12^0$ | $[\alpha]_r = +4,2^0$ | [7] |
| $[\alpha]_j = +21,5^0$ | $[\alpha]_j = +12^0$ | [7] |
| $[\alpha]_D = +32,45^0$ | $[\alpha]_D = +24,52^0$ $[\alpha]_j = +30,5^0$ | [8] |
| $[\alpha]_D = +12,788^0$ | $= 0^0$ | [9] |
| $[\alpha]_D = +$ geringes | $= 0^0$ | [10] |
| $[\alpha]_D = +36,3^0$ | $[\alpha]_D = +29,8^0$ | [11] |
| $[\alpha]_D = +15,47^0$ | $[\alpha]_D = +6,92^0$ | [12] |
| $[\alpha]_D = +45,04^0$ | $[\alpha]_D = +31,23^0$ | [13] |
| „ „ | **Bromhydrate.** | |
| $[\alpha]_D = +12,788^0$ | $= 0^0$ | [14] |
| „ „ | **Jodhydrate.** | |
| $[\alpha]_D = +184^0$ | $[\alpha]_D = +16,02^0$ | [15] |

Ein anderes Acetat, das in derselben Richtung wie das Borneolacetat studiert wurde, ist das Fenchylacetat. Der

---

[1]) Deville, Ann. chim. phys. [2] 75, 37; [3] 10, 11.
[2]) Pesci, Gaz. chim. 18, 223 (1888).
[3]) Wallach, Ann. Chem. 252, 156 (1889).
[4]) Deville, a. a. O.
[5]) Wagner, Ber. 32, 2310 (1899).
[6]) Aschan, Ann. Chem. 316, 229 (1901).
[7]) Berthelot, Ann. chim. phys. [3] 40, 5 (1854); Compt. rend. 55, 496 (1862).
[8]) Flawitzky, Dissertation, S. 129.
[9]) Pesci, a. a. O.
[10]) Wallach, Ann. Chem. 252, 156 (1889).
[11]) Atterberg, Ber. 1877, S. 1202.
[12]) [13]) Flawitzky, Journ. russ. chem. Ges. 1889, S. 1406.
[14]) Pesci, a. a. O.
[15]) Aschan, a. a. O.

Fenchylalkohol, welcher zur Darstellung des Acetats diente, hatte verschiedene Schmelzpunkte. Einige Kristalle schmolzen bei 41°, andere bei 43°—44° und die dritten bei 47°, das Drehungsvermögen. war ein verhältnismäßig kleines $(\alpha)_D = -6^0 21'$ in 13,5 prozent. alkoholischer Lösung. Es ist hier am Platze zu bemerken, daß in der Literatur bezüglich dieses Alkohols Angaben vorhanden sind, welche einer Korrektur bedürfen. Bekanntlich wurde als höchster Schmelzpunkt für diesen Alkohol von Wallach, Gardner-Cokburn, Kondakow-Lutschinin 45° angegeben, als Siedetemperatur 201° bis 201,5° (764 mm) von Kondakow-Lutschinin. Mit dem Steigen der Siedetemperatur und des Schmelzpunktes zu diesen Höhen steigt auch das höchste spezifische Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -13^0 38'$ (Gardner-Cokburn), $-13^0 50'$ (Kondakow-Lutschinin). Der rechts- und links-Alkohol mit einem Schmelzpunkt, der niedriger liegt als 45° und einer niedrigeren Siedetemperatur auch ein geringeres Drehungsvermögen. Seinerzeit folgerten wir, daß dieses von einer teilweisen Razemisation[1]) abhängt, wir stützten uns damals auf die alten Angaben von Wallach. Solch eine Annahme muß aber jetzt angefochten werden, insofern die Schmelztemperatur, Siedetemperatur ebenso auch das veränderliche Drehungsvermögen nicht von einer Razemisation, sondern von einer geringen Beimengung von Fenchon (Schmelzp. ± 8,5°) zum Fenchylalkohol abhängt. Daraus folgt, daß der Alkohol, welcher kein Keton enthält, einen höheren Schmelzpunkt und ein größeres spezifisches Drehungsvermögen besitzt, als der damit verunreinigte. In der Tat hatten wir einen Alkohol vom spezifischen Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -15^0 22'$ und einem Schmelzpunkt, der höher als 45° lag. Jetzt mußten wir einzelne Kristalle dieses Alkohols mit dem Schmelzp. 47° isolieren.[2]) Diese Kristalle hatten sich als Sublimat auf den Wänden der Flaschen, in welchen der Fenchylalkohol ungefähr zwei Jahre lang gestanden hatte, gebildet. Ihrer tafelförmigen Form nach sind sie den Isoborneolkristallen, die aus dem Petroläther

[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 3 (1900).

[2]) Bouchardat-Lafont u. Tardy, Compt. rend. **113**, 583 (1891); **118**, 250 (1894); **120**, 1418 (1895); **125**, 113 (1897); **126**, 755 (1898) fanden den Schmelzp. 47°.

umkristallisiert waren, sehr ähnlich. Das spezifische Drehungsvermögen konnte nicht genau bestimmt werden, weil nur wenig von diesem Körper vorhanden war; ob in ihnen noch Spuren von Fenchon enthalten, unterliegt einer Prüfung. Was das Vorhandensein von Fenchon im Fenchylalkohol anbelangt, so wird es durch folgende Tatsachen bestätigt. Von uns war beschrieben, daß bei der Reduktion von Fenchon neben dem festen Alkohol noch ein flüssiger mit sehr verschiedenen Eigenschaften erhalten wurde, die Siedetemperatur lag bei 197° bis 198°, $(\alpha)_D = + 2° 58'$, 198°—199°, $(\alpha)_{D_{20}} = + 0° 53'$, 199° (763 mm) $(\alpha)_{D_{20}} = + 1° 57'$, 199,5°—201,5°, $(\alpha)_D = — 6° 51'$. Alle diese flüssigen Anteile des Alkohols wurden wiederholt reduziert und zum Schluß zum festen Alkohol vom Schmelzpunkt 45°, Siedetemperatur 200°—201°, $(\alpha)_{D_{20|4}} = — 11° 56'$ umgewandelt; augenscheinlich enthält er noch Spuren von Fenchon. Nach den angeführten Versuchen braucht wohl kaum betont zu werden, daß die kryoskopischen Untersuchungen von Biltz[1]), die mit dem unreinen Alkohol ausgeführt wurden, und die auf diesen basierten Annahmen von Semmler[2]) noch einer Berichtigung bedürfen. Der angeführte Fall von schwerer Reduzierbarkeit des Fenchons hat Analoga. Aus den eigenen Versuchen Kondakows ist z. B. bekannt, daß das Pinacolin zur vollständigen Reduktion zum Pinacolinalkohol nicht weniger als fünfzehnmal behandelt werden muß, was Delacre[3]), der jetzt mit diesem Alkohol arbeitet, in Betracht ziehen muß. Nach dieser Erläuterung schreiten wir zur Beschreibung unserer weiteren Versuche über den Fenchylalkohol.

Das Acetat des Alkohols wurde durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bei 155°—160° erhalten. Das eine hatte bei 12 mm die Siedetemperatur von 91°—91,5°, $d_{20} = 0,972$, $(\alpha)_D = — 63° 24'$, $n_D = 1,4565$. Der andere siedete bei 12 mm bei 91°—91,5°, $(\alpha)_D = — 61° 10'$. Das eine Acetat von Bertram und Helle[4]) siedete bei 10 mm bei 88°, $d_{15} = 0,9748$, $(\alpha)_D = — 58,08°$, das andere von ihm siedete bei 10 mm bei 87°, $d_{15} = 0,972$, $(\alpha)_D = — 63° 21'$.

[1]) Physikalische Chemie 27, 545 (1890).
[2]) Handbuch d. äther. Öle, Bd. III, S. 545, 549, 551.
[3]) Bull. Soc. Chim. [3] 35, 811.
[4]) Dies. Journ. [2] 61, 297 (1900).

Bouchardat und Lafont[1]) fanden bei 50 mm die Siedetemperatur 125°—127°, $d_0 = 0{,}9817$, $(\alpha)_D = +56° 39'$.

Das beschriebene Acetat wandelt sich beim Behandeln mit Chlorwasserstoffessigsäure bei 100° nicht ganz in das Chlorid um, das bei 125°—130° erhaltene Chlorid hatte die Siedetemperatur 68°—74° bei 11 mm, $d_{20} = 0{,}952$, $n_D = 1{,}4758$ und ist optisch inaktiv, mit salpetersaurem Silber reagiert es. Beim Bearbeiten dieses Chlorids mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine unbedeutende Menge von Fenchen, welches optisch inaktiv ist und bei 145°—166° siedet, die Hauptmenge bleibt unverändert, d. h. ein beständiges Chlorid bildet sich im gegebenen Falle mehr als aus dem Alkohol und $PCl_5$ selbst. Dieses Chlorid jedoch in ein festes umzuwandeln, gelang nicht, wahrscheinlich infolge von Beimengungen.[2]) Dieses Chlorid siedet (12 mm) bei 76°—78°, ist optisch inaktiv, mit salpetersaurem Silber reagiert es nicht. Aus den angeführten Versuchen ist ersichtlich, daß die Beziehungen beider Acetate zur Salzsäure fast identisch sind. Einige unbedeutende Abweichungen sprechen dafür, daß das Fenchylacetat leichter einer Isomerisation unterliegt als das Bornylacetat, was wahrscheinlich von der Verschiedenheit ihrer Konstitution abhängt.

Dorpat, im April 1907.

---

[1]) Compt. rend. 126, 756 (1898).

[2]) Als Beimengungen können vorhanden sein Fenchyl- oder Isofenchylalkohol, Fenchon, oder eine gewisse Menge Fenchenpolymere.

# Isofenchylalkohol und seine Derivate;

von

**J. Kondakow.**

Die Konstitution des Fenchons, welche durch die Untersuchungen von Wallach u. A. festgestellt schien, wurde am Ende des Jahres 1905 von Semmler[1]) bestritten, teils mit theoretischen Annahmen, teils auf Grund experimenteller Ergebnisse, die von ihm im Laufe des vorigen[2]) und im Anfange dieses Jahres[3]) veröffentlicht wurden. Ungeachtet dieser Tatsachen ist es jetzt noch schwer, die Frage zu entscheiden, welche Konstitutionsformel des Fenchons sich am Ende als richtig erweisen wird, da nicht alle Umwandlungen der Fenchylderivate leicht und ohne hypothetische Verallgemeinerungen durch beide Formeln erklärt werden können. Die Nachprüfung einiger schon festgestellter Tatsachen und Vervollständigungen durch neue werden in dieser Hinsicht nicht zu umgehen sein. In Anbetracht dessen halte ich es für zeitgemäß, jetzt einiges bei mir schon längst angehäuftes Material zu veröffentlichen; es betrifft den sog. Isofenchylalkohol, das am wenigsten untersuchte Glied der Fenchanreihe.

Nach den herrschenden Anschauungen über diesen Alkohol stellt er ein Gemenge strukturidentischer, aber optisch verschiedener sekundärer Alkohole (Bertram-Helle), oder ein Gemenge tertiärer Alkohole, oder ein Gemenge von tertiärem mit sekundärem Alkohol dar, oder er ist ein stereoisomerer Fenchylalkohol (Kondakow[4]).

Endlich hält Semmler[5]) ihn für ein Gemenge zweier sekundärer Alkohole von verschiedenen Typen, den einen

[1]) Chemiker-Zeitung **1905**, 29, 1313.
[2]) Handb. d. Äth. Öle, Bd. III, 533; Ber. **36**, 2577, 2853, 3960 (1906).
[3]) Ber. **40**, 432, 1907.
[4]) Dies. Journ. [2] 62, 18 (1900).
[5]) Handbuch III, 550.

(flüssigen) von ihnen als stereoisomer dem Fenchyl; den anderen (festen) als stereoisomer dem Isofenchylalkohol.

Das bis jetzt veröffentlichte Tatsachenmaterial gibt keinen genügenden Grund, die eine oder die andere der oben aufgezählten Voraussetzungen für anzweifelbar zu halten. Von diesem Alkohol ist z. B. bekannt, daß er ähnlich wie das Isoborneol aus dem Fenchen nach dem Verfahren von Bertram-Helle[1]), Kondakow[2]) oder Wallach[3]) erhalten werden kann.

Der so dargestellte Alkohol ist nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemenge von festem und flüssigem Alkohol. So ist der Alkohol, welcher von den ersteren Forschern aus einem, seinem Drehungsvermögen nach nicht näher bekannten Fenchon dargestellt wurde, sowohl im rohen Zustande als auch durch den Phtalester gereinigt, flüssig, er siedet bei 10 mm bei 88°—88,5°; bei 13 mm bei 97°—98°, $d_{15} = 0,963$, $n_D = 1,48008$, $\alpha_D = -13° 44'$. Aus diesem Alkohol wurde durch Ausfrieren ein fester Körper ausgeschieden vom Schmelzp. 61,5°—62°, $(\alpha)_D = -25,73°$. Der nach meinem Verfahren aus verschiedenen Fenchenen, dabei mit großem spezifischen Drehungsvermögen, dargestellte Alkohol stellt gleichfalls ein Gemenge vor. Bei vorsichtiger Ausführung der Reaktion bleibt dabei ein Teil des Fenchens (bis 10%) immer zurück. So bleibt von einem Fenchon von der Siedetemperatur 144,5°—155°, $(\alpha)_D = -31° 53'$ im Rückstande ein Fenchen von der Siedetemperatur 140°—141°, $d_{20} = 0,8385$, $n_D = 1,44949$, $MR$ = 43,53 (43,54), $(\alpha)_D = -55°$ zurück.

Die Ester der Ameisen-, Essig- und Baldriansäure, welche aus demselben Fenchen erhalten werden, geben nach der Zerlegung einen Alkohol vom Schmelzp. 61,5°, $(\alpha)_D = +45° 40'$. Als er in größerer Menge bereitet werden sollte, konnte er nur aus dem Acetat dargestellt werden. Zu diesen Versuchen diente ein Fenchen von der Siedetemperatur 152°—159°.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 330 (1900); Schimmels Ber. 1898, II, 55.

[2]) Dies. Journ. [2] 62, 17 (1900); 65, 227 (1902). Pond verfällt in einen großen Fehler, wenn er sagt, zur Synthese des Kamphers „gibt es nur eine einzige, mit gutem Erfolg technisch ausgebeutete“ Methode von Bertram-Wallbaum (Chem.-Zeitung 1907, 31, 284); er vergißt meine Methode, welche durch ihre Vorzüge der angeführten nicht nachsteht.

[3]) Ann. Chem. 315, 281 (1901).

$\alpha_D = -31^0\ 1'$, $d_{17,5^0} = 0,860$, $n_D = 1,46643$, *MR* 43,83,
$[\alpha]_D = -36^0\ 3'$.

Das nach der Reaktion verbliebene Fenchen siedete bei 144°—152°, $\alpha_D = -21^0\ 10'$, $d_{20|4} = 0,8539$. Das Acetat aus dem Fenchen hatte die Siedetemperatur bei 15 mm 100°—105°.

$d_{20/4} - = 0,9784$, $(\alpha)_D = +5^0\ 33'$, $n_D = 1,46257$, *MR* 55,07.

Ein anderes Mal war ein Fenchen mit großer Linksdrehung genommen worden. Siedetemperatur 155°—158°, $(\alpha)_D = -39^0\ 50'$, $d_{20|4} = 0,8677$; das zurückgebliebene Fenchen siedete bei 146°—158°, $\alpha_D = -12^0\ 02'$, $d_{20|4} = 0,8529$. Das erhaltene Acetat wurde in zwei Fraktionen zerlegt: die 1. siedete unter 15 mm Druck bei 90°—95,5°, $(\alpha)_D = -9^0\ 35'$, 2. 95,5°—100°, $(\alpha)_D = -7^0\ 38'$.

Außer dem links- und rechts-Acetat wurde bei beiden Versuchen auch optisch inaktives Acetat (Siedetemperatur bei 15 mm 95°—97°, $d_{20|4} = 0,9752$, $n_D = 1,46168$, $MR = 48,34$ erhalten.

Beim Verseifen sowohl des linksaktiven als auch inaktiven Acetats wurde ein „Isofenchylalkohol" mit Linksdrehung erhalten. So gab das inaktive Acetat einen Alkohol von $(\alpha)_{D17|4} = -6,31^0$, der aktive $= -6,07^0$. Diese beiden Alkohole, die sich ihrem Drehungsvermögen nach einander nahe stehen, wurden vereinigt und einer andauernden systematischen, fraktionierten Destillation unterzogen; sie siedeten bei 10 mm Druck

1. 80°—81°. 2. 81°—82°. 3. 82°—84,5°. 4. 84,5°—87°.

Die erste Fraktion des Alkohols war optisch inaktiv und wurde beim Abkühlen nicht kristallinisch, $d_{18,5} = 0,961$, $n_D = 1,47751$, *MR* $C_{10}H_{17}OH = 45,30$. Ein anderer gleichfalls inaktiver Alkohol hatte $d_{20,5} = 0,952$, $n_D = 1,47654$. Die beiden folgenden Fraktionen, die gleichfalls flüssig blieben, hatten ein Drehungsvermögen, die 2. Fraktion $-2^0$, die 3. $-5^0$. Die Kristalle der letzten Fraktion des Alkohols, welcher bei gewöhnlicher Temperatur kristallisierte, hatten keine einheitliche Form. Beim Umkristallisieren aus Alkohol schied er sich in Form matter Häufchen, dann als lange nadelförmige Kristalle ab. Die ersten Kristalle schmolzen bei 48°—53°, die letzteren bei 54°—55°. Dieser Alkohol hatte in äthylalkoholischer 10,02 prozent. Lösung $(\alpha)_D = -8,13^0$, in 10,32 prozent. Toluollösung $(\alpha)_{D\,20,5} = -7,06^0$. Wir hatten in unseren Händen auch einen festen Alkohol von andrer Darstellung, er besaß in

9,787prozent. Alkohollösung $(\alpha)_{D18} = - 8,75^0$ und einen dritten Alkohol, welcher in 13,03prozent. Alkohollösung $(\alpha)_D = - 11,6^0$ besaß.

Die angeführten Tatsachen machen es unmöglich, irgend welche wichtige Beziehungen zwischen den Ausgangsfenchenen und dem nach der Reaktion verbleibenden Fenchen festzustellen, ebenso auch nicht zwischen dem Acetat und dem Isofenchylalkohol, welcher aus ihm erhalten wird. Man kann nur sagen, daß der Isofenchylalkohol von sehr verschiedenem Drehungsvermögen erhalten wird, daß die Fenchene Acetate von gleichem Drehungsvermögen gaben und daß das zurückgebliebene Fenchen immer ein niedrigeres Drehungsvermögen hat und das spezifische Gewicht ein kleineres ist als das angewendete Fenchen hat.

Die Beziehungen des Isofenchylalkohols (mit verschiedenem Drehungsvermögen) zum Phosphorpentachlorid, besonders die Eigenschaften des so erhaltenen Chlorids sind sehr eigenartig.

Ein optisch inaktiver Isofenchylalkohol von der Siedetemperatur 80°—81° gab ein Chlorid, welches in zwei Fraktionen geteilt wurde; bei 9 mm 1. 73°—74°, $d_{20} = 0,996^0$, $n_D = 1,4812^0$, $MR = 49,02$, $(\alpha)_D = - 3^0 53'$, 2. 74°—76° (sie war eine kleine Fraktion), $(\alpha)_D = - 5^0 2'$.

Dieses Chlorid spaltete beim Stehen keine Salzsäure ab und gab beim Bearbeiten mit schwacher alkoholischer Kalilauge sehr wenig Fenchen und regenerierte den Alkohol, welcher Spuren von Chlorid enthielt. Er siedete unter 8 mm Druck bei 71°—74°.

$$d_{17,5} = 0,932, \quad n_D = 1,46702, \quad MR\ 45,85.$$

Das Chlorid spaltet in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Silbernitrat leicht nahezu alles Chlor ab, es wurden fast 20% Cl gefunden. $C_{10}H_{17}Cl$ hat 20,58% Cl.

Das Verhalten des Chlorids zum Wasser ist höchst eigenartig. Wenn man es auch mit einer geringen Menge Wasser stehen läßt, so spaltet es nach 24 Stunden alles Chlor ab und wandelt sich ganz in festen Isofenchylalkohol, dünne lange Nadeln, um. Er schmilzt bei 61,5°—65°, in 2,9prozent. Lösung war $(\alpha)_{D18,5} = + 12,63^0$. Die zerlegende Wirkung des Wassers auf das Chlorid ist eine so starke, daß schon beim sehr raschen

Abwaschen des rohen Chlorids vom Phosphoroxychlorid ein Teil des Chlorids zum Alkohol umgewandelt wird. Noch rascher wird das Chlorid zum Alkohol durch das feuchte Silberoxyd umgewandelt.



Oben angeführte Tatsachen zeigen, daß bei der Umwandlung des Alkohols zum Chloranhydrid eine optische Isomerisation erfolgt. Um zu verfolgen, wie weit sie geht, wurde zu einem anderen Versuche der Alkohol vom Drehungsvermögen — 2° genommen und unter genau denselben Bedingungen in das Chlorid umgewandelt. Durch wiederholte Fraktionierung bei 9 mm wurden zwei Fraktionen erhalten: 1. 69°—72,5°, sie war kleiner und besaß $\alpha_D = -0° 57'$ und eine größere 2. 72,5°—74° $d_{20|4} =$ 0,996, $n_D = 1,48168$, $MR = 49,02$, $\alpha_D = -1° 49'$. Beide Fraktionen dieses Chlorids sind ihren übrigen Eigenschaften nach ganz gleich dem Chlorid der ersten Darstellung mit Ausnahme des Drehungsvermögens. Das Isofenchylchlorid, welches aus dem flüssigen Alkohol erhalten wurde, verwandelt sich ganz in festen Isofenchylalkohol. Dieser wird vollständig durch die alten Umwandlungsversuche des Chlorwasserstoffenchens in Isofenchylalkohol von der Schmelztemperatur 65° bestätigt. Aus dem Fenchen 144,5°—153°, $(\alpha)_D = -31° 53'$ wurde damals ein Chlorwasserstoffenchen von der Siedetemperatur bei 14 mm 79°—82° erhalten, $n_D = 1,47478$, $MR = 48,89$, $d_{20|4} = 0,9921$, $(\alpha)_D = -22° 28'$. Dieses Chlorid spaltet durch alkoholische Kalilauge auf dem Wasserbade Chlorwasserstoff nicht vollständig ab und gibt nicht ganz Fenchen, wie das oben beschriebene gibt es mit feuchtem Silberoxyd und mit Wasser einen Isofenchylalkohol von der Schmelztemperatur 65° [1]). Chlorwasserstoff spaltet das Chlorid erst bei 150° ab. Ich betone hier, daß es zur Darstellung des Isofenchylalkohols gar nicht nötig ist, zum früher angeführten Verfahren zu greifen, sondern daß man ihn aus dem Chlorwasserstoffenchen mit Wasser darstellen kann. Die angeführten Tatsachen bestätigen folglich, daß auch das Isofenchylchlorid und Chlorwasserstoffenchen strukturidentisch sind, weil beide sich in ein und denselben festen Isofenchylalkohol umwandeln. Andrerseits wird durch diese Versuche die Umwandlung des flüssigen Isofenchylalkohols

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 16 (1900).

durch sein Chlorid zum festen festgestellt. Eine solche Umwandlung dieser beiden Isofenchylalkohole kann dadurch erklärt werden, daß der flüssige Alkohol ein razemischer ist, oder daß er ein Gemenge stereoisomerer Alkohole vorstellt, wobei der eine derselben, der rechte, ein unbeständiger ist, oder aber der flüssige Alkohol enthält einen solchen tertiären (?) Alkohol, welcher bei der Bearbeitung mit Phosphorpentachlorid sich in festen (vielleicht sekundären) Isofenchylalkohol umwandelt. Was das Verhalten des festen Isofenchylalkohols zum Fenchylalkohol anbelangt, so ist es noch nicht endgültig aufgeklärt. Es ist bekannt, daß sie beim Oxydieren Ketone — Fenchon und „Isofenchon" geben [1]), beide unterscheiden sich wenig von einander. Beide Ketone haben ein gleiches spezifisches Gewicht, nahestehende Siedetemperaturen und Brechungsvermögen. Sie geben aber verschiedene Oxime und bei der Reduktion verschiedene Alkohole. Das Fenchon wandelt sich ganz in Fenchylalkohol [2]) um, das Isofenchon gibt keinen Fenchyl oder Isofenchylalkohol, sondern wird zum flüssigen Alkohol von der Siedetemp. 83° bis 84° bei 8 mm reduziert, der letztere gibt einen anderen sauren Ester als der Fenchyl- und Isofenchylalkohol. Da die Eigenschaften dieses flüssigen Alkohols nicht näher von Bertram-Helle beschrieben sind, andrerseits das Isofenchon nur einmal reduziert worden ist, so ist es nicht ausgeschlossen, daß im Alkohol zurückgebliebenes Isofenchon enthalten ist, drittens ist nicht bekannt, mit welchen Mengen die angeführten Forscher gearbeitet haben; so ist es schwer über diesen dritten Fenchylalkohol etwas zu sagen, bis nicht neues Tatsachenmaterial vorhanden sein wird.[3]) Daher muß er zunächst von den beiden

---

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 304 (1900).

[2]) Darüber in einer anderen Mitteilung.

[3]) Die bei uns erhaltenen Tatsachen decken sich nicht mit der von Bertram. Das Isofenchylalkohol, sowohl der flüssige, als auch feste verwandelt sich bei der wiederholten Oxydation mit dem Chromsäuregemisch nicht ganz zum Isofenchon um. Es entsteht dabei in geringer Menge ein Keton, welches scheinbar dem Fenchocamphoron ähnlich ist. Wenn dieses in der Folge bestätigt wird, so fragt es sich, ob es nicht aus dem Fenchen, welches sich während der Oxydationsbedingungen durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Isofenchylalkohol bildet, entsteht. Außer dem Keton entsteht noch bei der Oxydation eine Säure und eine neutrale Substanz.

anderen Fenchylalkoholen getrennt behandelt werden. Semmler[1]) hält diesen so wenig charakterisierten Alkohol für stereoisomer dem festen Isofenchylalkohol und dabei für einen, der dem Isoborneol entspricht. Mir scheint es, daß das Isofenchon von Bertram-Helle ein unreines Fenchon (?) oder Fenchocamphoron und der aus ihm erhaltene Alkohol eine geringe Menge sog. Isofenchon enthält. Von den beiden anderen, dem festen Fenchyl- und Isofenchylalkohol nimmt Semmler[2]) an, daß sie sekundäre Alkohole von verschiedener Konstitution sind und daß der Isoalkohol dem Fenchylalkohol stereoisomer ist. Seine Annahme über das Vorhandensein des Endofenchylalkohols, des Strereoisomeren des Exoalkohols (Schmelzp. 45°), in den flüssigen Reduktionsprodukten des Fenchons, wird nicht durch Tatsachen bestätigt. Das Vorhandensein dieses Endoalkohols in den flüssigen Teilen des Isofenchylalkohols ist, wie aus oben angeführten Tatsachen ersichtlich, gleichfalls recht zweifelhaft. Was die Entstehung beider besprochener Alkohole betrifft, welche dem Fenchon und Isofenchon entsprechen, so entstehen sie nach der Annahme von Semmler sowohl aus dem Fenchen als auch aus dem Isofenchen, durch die intermediären Produkte ihrer Hydratation — zwei tertiäre Alkohole, durch Dehydratation Fenchocyclen. Bei der Hydratation können aus diesen Tricyclen in verschiedener Richtung zwei sekundäre Alkohole entstehen, von denen der eine der feste Alkohol, der andere flüssige ein Stereoisomeres des festen Fenchylalkohols vorstellen. Diese Folgerung ist aber für das erstere eine rein hypothetische. Man kann nicht umhin, hier zu bemerken, daß zu Schlüssen über die Konstitution dieses Alkohols nicht nötig ist, die Entstehung des Fenchocyclens in der intermediären Phase anzunehmen. Danach besteht das Fenchen aus einem Gemenge von Fenchen und Isofenchen, welche aus den beiden tertiären Alkoholen erhalten werden; der eine von ihnen entsteht durch Umgruppierung des Fenchylalkohols, und durch Abscheiden von Wasser gibt er Fenchen. Der andere tertiäre Alkohol, welchen man als Umwandlungsprodukt des ersten tertiären Alkohols betrachtet, wird einem Fenchon von neuer Konstitution entsprechen.

[1]) Handbuch III, 550.

[2]) Chemiker-Zeitung 1905, 1313; Handbuch III, 550.

CH — $CH_2$ — C(OH)—$CH_3$ — $CH_3$—C—$CH_3$ — $CH_2$ — $CH_2$ — CH

I

=

$CH_2$ — CH — C(OH)—$CH_3$ — $CH_3$—C—$CH_3$ — $CH_2$ — $CH_2$ — CH

→

CH — $CH_2$ — C(OH)—$CH_3$ — $CH_2$ — $CH_3$ — $CH_3$ >C — $CH_2$ — CH

II

Diese beiden tertiären Alkohole, welche zwei Fenchone durch einfache Umgruppierung, ohne Bildung von Fenchocyclen, geben, können zwei verschiedene sekundäre Alkohole bilden, die zwei verschiedenen Ketonen entsprechen.

CH(OH) — $CH_2$ — C—$CH_3$ — $CH_3$—C—$CH_3$ — $CH_2$ — $CH_2$ — CH

I

CH(OH) — $CH_2$ — C—$CH_3$ — $CH_2$ — $CH_3$ — $CH_3$ >C — $CH_2$ — CH

II

So ist das erste Umwandlungsprodukt des sekundären Alkohols, gleichgültig ob er die alte oder die neue Fenchonformel besitzt, zum Schluß doch ein tertiärer Alkohol, der aus dem semicyclischen Fenchen entsteht, wie ich es früher schon behauptete. Eine andere Frage ist es, ob ein solcher Alkohol beständig oder unbeständig ist. Von dieser Unbeständigkeit hängt es ab, ob die Umgruppierung auf der ersten Phase stehen bleibt oder weiter bis zur Entstehung des sekundären Alkohols geht. Diese Möglichkeit habe ich nie verneint, weil keine Ursache vorlag; Semmler[1]) schreibt uns eine

[1]) Ber. 40, 439 (1907).

derartige Meinung irrtümlicherweise zu. Wenn von uns das Isoborneol und der Isofenchylalkohol und auch ihre entsprechenden Derivate für tertiär gehalten wurden, so war es damals, als auch von anderen Forschern diese Alkohole als tertiär angesehen wurden. Nach dem Gesagten wird wohl jeder, wie ich glaube, anerkennen, daß der folgende Ausspruch Semmlers nicht zutrifft. „Aus diesem Grunde ist der von Kondakow vertretenen Ansicht, daß aus sekundären Alkoholen mit Vorliebe tertiäre Chloride entstehen, nicht ohne weiteres zuzustimmen. Gerade diese Verallgemeinerung, daß aus sekundären Alkoholen durch Einwirkung von $PCl_5$ bezw. HCl mit Vorliebe tertiäre Chloride entstehen, hat die Terpenchemie auf vielen Gebieten in den Konstitutionsaufklärungen aufgehalten und „irregeleitet". Das Angeführte entbehrt nicht nur jeder Begründung, sondern widerspricht auch den Tatsachen. Tatsächlich haben meine angeführten Anschauungen nicht die Aufklärung über den Bau der Terpene verzögert, sondern gerade zur rascheren Aufklärung beigetragen. Wenn Semmler selbst nicht meiner Anschauung gewesen wäre, so hätte er kaum Grund gehabt, die Annahme zuzulassen, daß in der intermediären Phase der komplizierten Umwandlungen, wenn auch nur der Fenchylderivate der tertiären Alkohole durch das hypothetische Fenchocyclen, welches sich in sekundäre Isofenchylderivate umwandelt. Ich fahre weiter fort zu behaupten, daß die Umwandlung des Borneols zu Isoborneol durch das Camphen und Cyclen eine gleichfalls auf Grund meiner Untersuchung gemachte Annahme ist. Nach meiner Auffassung befindet sich in der intermediären Phase einer derartigen Umwandlung ein bis jetzt nicht isolierter Alkohol von folgendem Bau:

CH — CH
$CH_2$ $CH_2$ — $CH_2$ $CH_2$
$CH_3$—C—$CH_3$ = $CH_3$C—$CH_3$.
$CH_2$ CH(OH) — $CH_2$ CH
C — C(OH)
$CH_3$ — $CH_3$

Wenn bei der Zurückgruppierung dieses Alkohols auch das Isoborneol entsteht, so liegt auch hier keine Ursache vor, in der intermediären Phase eine Bildung von Cyclen anzunehmen. Endlich, was die von Semmler vorgeschlagene Konstitutionsformel für das Fenchon anbelangt, so werde ich auf diese Frage an einer anderen Stelle zurückkommen, hier spreche ich nur aus, daß richtig nur die Konstitutionsformel des Ketons sein wird, welche alle Umwandlungen desselben erklären wird, nicht aber irgendwelche einzelne aus der großen Masse ausgewählten. Nur mit einer solchen Anschauung kann man, wie ich glaube, auf die richtige Konstitution des Körpers schließen. Hieraus ergibt sich aber deutlich, daß ich nicht einzelne Tatsachen, wie z. B. das Verhalten des Alkohols zum $PCl_5$ und HCl usw., zur Kontrolle der Konstitution von Körpern zugrunde lege, wie es Semmler irrtümlicherweise annimmt. Aus demselben Grunde halte ich es für fehlerhaft, eine Annahme über die Konstitution eines Körpers nur auf den schrittweisen Zerfall bei der Oxydation aufzubauen, wenn sie auch in alkalischer oder neutraler Lösung ausgeführt wird, welche, wie behauptet, „einen höheren Wert für Konstitutionsbestimmungen" garantieren soll. Eine richtige Aufklärung aller Umwandlungen eines Körpers, unter welchen Bedingungen sie auch nur ausgeführt werden und welche tiefe Umwandlungen sie auch erfahren würden, kann nur eine solche Konstitutionsformel geben, welche sie alle erklärt und keiner widerspricht.

Dorpat, im April 1907.

# Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

## 70. Welche Substanzen enthalten eine leicht lösbare, einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung?

von

**Ernst Mohr.**

Vor einiger Zeit veröffentlichten J. v. Braun und A. Steindorff eine Arbeit über das $\gamma$-Coniceïn[1]), in welcher gezeigt wird, daß dieses Tetrahydropyridinderivat, ähnlich wie mehrere andere analog gebaute Substanzen, auffallend leicht hydrolytisch aufgespalten werden kann:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH:C(C_3H_7)\end{matrix}\right\rangle NH \longrightarrow \left[CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH_2\\CH:C(C_3H_7)OH\end{matrix}\right.\right] \longrightarrow$$

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH_2\\CH_2\,.\,CO\,.\,C_3H_7\end{matrix}\right. .$$

Zum Schluß wird die Frage aufgeworfen, ob die Kohlenstoff-Stickstoffbindung in den Atomgruppierungen C:C.N oder X:C.N immer oder nur in einzelnen Fällen eine so lockere ist, wie im Coniceïn. Zu den Beispielen, welche in der Braun-Steindorffschen Arbeit mitgeteilt werden, möchte ich noch einige hinzufügen.

Man kennt eine ziemlich große Reihe von Substanzen, die in ihrem molekularen Bau dem noch unbekannten Vinylamin $NH_2.CH:CH_2$ sehr ähnlich sind und welche alle die Eigenschaft haben, daß ihre Aminogruppe außerordentlich leicht in Form von Ammoniak hydrolytisch abgespalten werden kann. Der Hauptrepräsentant dieser Gruppe ist der Aminocrotonsäureester[2]) $CH_3.C(NH_2)=CH.CO_2C_2H_5$. Die meisten dieser

[1]) Ber. 38, 3094 (1905).

[2]) Herr v. Braun wird, wie ich einer freundlichen brieflichen Mitteilung entnehme, demnächst die Beziehungen, die zwischen Coniceïn und Aminocrotonsäureester bestehen, eingehend besprechen.

Substanzen werden aus β-Ketonsäureestern, β-Diketonen, Oxymethylenderivaten[1]) und ähnlichen Verbindungen durch passende Behandlung mit Ammoniak gewonnen; andere, wie die sog. Dinitrile, z. B. das Aminocrotonsäurenitril $CH_3.C(NH_2):CH.CN$, entstehen aus Alkylcyaniden unter der Einwirkung metallischen Natriums. Alle diese Substanzen zerfallen in Berührung mit verdünnten Mineralsäuren oder Alkalilaugen bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur leicht im Sinne folgenden Schemas:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ \end{matrix}\!\!>C:C\!< + H_2O = \begin{matrix} HO \\ \end{matrix}\!\!>C:C\!< + NH_3 \text{ bezw. } \begin{matrix} O \\ \end{matrix}\!\!>C.CH\!< + NH_3.^{2)}$$

Zwischen diesen Aminomethylenderivaten und den wahren Alkylaminen, z. B. Methylamin, bestehen ähnliche Unterschiede im chemischen Verhalten wie zwischen den Oxymethylenderivaten und den einfachen, gesättigten primären Alkoholen vom Typus des Methylalkohols. Ebenso wie man die Oxymethylenderivate als schwache Säuren auffassen kann, kann man die oben erwähnten Aminomethylenderivate als leicht verseifbare Säureamide betrachten (Claisen, a. a. O.).

Beiläufig möchte ich bemerken, daß ich mit mehreren Mitarbeitern in den letzten Jahren auf einem Wege, der später genauer beschrieben werden soll, einige der oben erwähnten substituierten Aminocrotonsäurenitrile und die aus den letzteren darstellbaren Acetessigsäurenitrile gewonnen und untersucht habe. Das Aminomethylcrotonsäurenitril

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H_2N \end{matrix}\!\!>C:C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix},$$

bildet weiße Nädelchen, deren Schmelzpunkt meist zwischen 117° und 122° liegt, Siedepunkt bei 14 mm 147°, bei 21 mm

---

[1]) S. z. B. Claisen, Ann. Chem. 297, 7 (1897).

[2]) Vielleicht wird man in manchen Fällen statt des obigen Schemas schreiben müssen:

$$1.\quad \begin{matrix} NH_2 \\ \end{matrix}\!\!>C:C\!< = \begin{matrix} NH \\ \end{matrix}\!\!>C.CH\!<$$

$$2.\quad \begin{matrix} NH \\ \end{matrix}\!\!>C.CH\!< + H_2O = \begin{matrix} O \\ \end{matrix}\!\!>C.CH\!< + NH_3.$$

Diese Frage habe ich jedoch noch nicht weiter verfolgt.

152°. Methylacetessigsäurenitril, $CH_3.CO.CH(CH_3).CN$, Siedepunkt 91° bei 31 mm[1]); Äthylacetessigsäurenitril, $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CN$; Siedepunkt 80° bei 13 mm[2]); Benzylacetessigsäurenitril, $CH_3.CO.CH(C_7H_7).CN$, Siedepunkt 158°—166° bei 13 mm[3]). Diese Alkylacetessigsäurenitrile sind im reinen Zustande fast farblose Flüssigkeiten; der Geruch der beiden zuerst genannten Nitrile erinnert an den der Brenztraubensäure; ihre Phenylhydrazone liefern beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Salzsäure 1-Phenyl-3-methyl-4-alkyl-5-aminopyrazole. Das Methylacetessigsäurenitril liefert mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur leicht und glatt Aminomethylcrotonsäurenitril, gerade so wie Acetessigester mit Ammoniak Aminocrotonsäureester liefert.

Eine ganz besonders klare und eindeutige Antwort auf die oben erwähnte, von v. Braun und Steindorff aufgeworfene Frage geben einige Beobachtungen von Erlenmeyer jun. und Pauly.

E. Erlenmeyer jun. hat gezeigt, daß die aus Benzaldehyd und Hippursäure darstellbare $\alpha$-Benzoylamidozimtsäure (Benzalhippursäure) beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Benzamid und Phenylbrenztraubensäure zerfällt[4]):

$$C_6H_5.CH:C\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown NH.CO.C_6H_5\end{matrix} + H_2O \longrightarrow \left[C_6H_5.CH:C\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown OH\end{matrix}\right]$$
$$\longrightarrow C_6H_5.CH_2.CO.COOH.^{5)}$$

Durch Reduktion der Benzalhippursäure entsteht die Benzylhippursäure (Benzoylphenylalanin), welche bei der hydro-

[1]) Marx, Dissertation, Heidelberg 1903, S. 26 u. 37.

[2]) Warnecke, Dissertation, Heidelberg 1903, S. 19; Schmidt, Dissertation, Heidelberg 1904, S. 24.

[3]) Schenke, Dissertation, Heidelberg 1903, S. 34.

[4]) Ann. Chem. 271, 164—166 (1892); 275, 10 (1893).

[5]) Der weiter unten zitierten Paulyschen Arbeit entnehme ich ferner noch den Hinweis auf die Reaktion:

$$(CH_3)_2:C:C(NH_2).CO_2C_2H_5 + H_2O + HCl = NH_4Cl +$$
$$(CH_3)_2:CH.CO.CO_2C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Bouveault u. Wahl, Sitzungsbericht der Académie des sciences Chem.-Ztg. 1901, Nr. 20, S. 216.

lytischen Spaltung nicht Benzamid abspaltet, sondern nur Benzoësäure und zwar unter Bildung von Phenylalanin[1]):

$$C_6H_5.CH_2.CH\left\langle\begin{matrix}COOH\\NH.CO.C_6H_5\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH\left\langle\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

Dieser auffällige Gegensatz im Verhalten der Benzal- und der Benzylhippursäure wird von Erlenmeyer mit Nachdruck hervorgehoben[2]); er wird plausibel, wenn man die Formel des Aminocrotonsäureesters mit der der Benzalhippursäure vergleicht:

$$\begin{matrix}CH_3.C:CH.CO_2C_2H_5\\NH_2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_6H_5.CH:C.CO_2H\\NH.CO.C_6H_5\end{matrix} .$$

Es besteht also offenbar eine ziemlich weitgehende Analogie zwischen den Ammoniakderivaten der $\alpha$- und der $\beta$-Ketonsäuren.

Daß die geringe Haftfestigkeit des Stickstoffatoms am Kohlenstoff hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, durch die benachbarte Kohlenstoffdoppelbindung bedingt ist, aber nicht, oder kaum, durch die Carbäthoxyl- bezw. Carboxylgruppe, zeigen Paulys Beobachtungen[3]): das ungesättigte Säureamid I liefert bei der Hofmannschen Reaktion nicht das hypothetische ungesättigte Amin II, sondern das Keton III:

$$\begin{matrix}(I)\\CH{=}C.CO.NH_2\\(CH_3)_2:C.NH.C:(CH_3)_2\end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix}(II)\\CH{=}C.NH_2\\(CH_3)_2:C.NH.C:(CH_3)_2\end{matrix}\right] \longrightarrow$$

$$\begin{matrix}(III)\\CH_2-CO\\(CH_3)_2:C.NH.C:(CH_3)_2\end{matrix} .$$

Da unter ganz analogen Umständen das analog gebaute, aber gesättigte Säureamid IV in ganz normaler Weise das zu erwartende gesättigte Amin V liefert, und nicht den dem Keton III entsprechenden Alkohol, so folgt mit ziemlicher

---

[1]) E. Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 275, 13 ff. (1893); 307, 77 (1899).

[2]) S. z. B. Ann. Chem. 275, 19 (1893).

[3]) Ann. Chem. 322, 77 ff. (1902).

Sicherheit, daß in dem hypothetischen Amin II die Kohlenstoffdoppelbindung die Amidogruppe so außerordentlich lockert.

$$\underset{(CH_3)_2:C.NH.C:(CH_3)_2}{\overset{\text{(IV)}}{CH_2—CH.CO.NH_2}} \longrightarrow \underset{(CH_3)_2:C.NH.C:(CH_3)_2}{\overset{\text{(V)}}{CH_2—CH.NH_2}}$$

Carbonyl-, Carbäthoxylgruppen oder andere Atomgruppen, welche sonst als „lockernde" in Betracht kommen könnten, fehlen völlig in dem hypothetischen ungesättigten Amin II.

Der an diesen Beispielen deutlich erkennbare, lockernde Einfluß einer olefinischen Doppelbindung auf die Kohlenstoff-Stickstoffbindung spielt wahrscheinlich eine recht wesentliche Rolle bei der von Weidel[1]) studierten gelinden Reduktion von Pyridincarbonsäuren mittels Natriumamalgam in wäßrig-alkalischer Lösung.

Bei der Nicotinsäure verläuft die Reaktion im wesentlichen nach folgender Gleichung, die (mutatis mutandis) auch für die Reduktion der anderen Pyridincarbonsäuren gilt:

$$\text{Nicotinsäure (CH, HC, C.CO}_2\text{H, HC, CH, N)} + H_2 + 3H_2O = NH_3 + \text{CH}_2\text{(CH}_2\text{, CH.CO}_2\text{H; CO}_2\text{H, CH}_2\text{.OH)}$$

Weidel vermutet, daß zwischen der Nicotinsäure und der $\delta$-Oxy-$\alpha$-methylglutarsäure folgende Zwischenprodukte stehen:

$$\text{CH}_2\text{(HC, C.CO}_2\text{H; HC, CH; NH)} \longrightarrow \text{CH}_2\text{(HC, C.CO}_2\text{H; HC.OH, CH.OH)} \longrightarrow \text{CH}_2\text{(H}_2\text{C, CH.CO}_2\text{H; HCO, CHO)}.$$

Die Ammoniakabspaltung aus der Dihydronicotinsäure unter dem Einfluß der heißen Alkalilauge hat sehr große Ähnlichkeit mit den oben besprochenen Ammoniakabspaltungen. Ferner ist zu beachten, daß Hantzschs Dihydrocollidin-

---

[1]) Monatshefte 11, 501 (1891).

dicarbonsäureester mit Salzsäure 3,5-Dimethylcyclohexenon liefert[1]):

$$
\begin{array}{c}
CH.CH_3 \\
C_2H_5O_2C.C \diagup \quad \diagdown C.CO_2C_2H_5 \\
CH_3.C \diagdown \quad \diagup C.CH_3 \\
NH
\end{array}
\longrightarrow
$$

$$
\begin{array}{c}
CH.CH_3 \\
C_2H_5O_2C.C \qquad C.CO_2C_2H_5 \\
CH_3.C.OH \quad C(OH).CH_3
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c}
CH.CH_3 \\
C_2H_5O_2C.CH \qquad CH.CO_2C_2H_5 \\
CH_3.CO \quad CO.CH_3
\end{array}
\longrightarrow
$$

$$
\begin{array}{c}
CH.CH_3 \\
C_2H_5O_2C.CH \diagup \quad \diagdown CH.CO_2C_2H_5 \\
OC \diagdown \quad \diagup C.CH_3 \\
CH
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c}
CH.CH_3 \\
H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\
OC \diagdown \quad \diagup C.CH_3 \\
CH
\end{array}
.
$$

Weidel hat beobachtet, daß die $\alpha$- und die $\gamma$-Carbonsäure des Pyridins (Picolin- und Isonicotinsäure) bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßrig-alkalischer Lösung ihren Stickstoff viel leichter und glatter (in Form von Ammoniak) abgeben, als die Nicotinsäure[2]) (Pyridin-$\beta$-carbonsäure); es entsteht daher die Frage, ob immer eine 1,4- oder aber eine andere Dihydrosäure zu den stickstofffreien Substanzen hinüberführt. Sehr interessant ist ferner Weidels Angabe, daß die Lösungen intensiv gelb gefärbt sind, solange sie Ammoniak entwickeln. Ich verzichte jedoch auf eine Diskussion aller dieser Beobachtungen und Fragen, denn das Hauptergebnis der oben gegebenen Zusammenstellung wird dadurch wahrscheinlich nicht wesentlich verändert.

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß die Abspaltung des Stickstoffs (in Form von Ammoniak bezw. Alkylamin) aus Oxypyridinen und N-Alkylpyridonen bei der Reduktion mit Natriumamalgam[3]) vielleicht ähnlich zu deuten ist, wie bei den Pyridincarbonsäuren.

---

[1]) Hantzsch, Ann. Chem. **215**, 48 (1882); Knövenagel, Ann. Chem. **281**, 42 (1894).

[2]) Monatshefte **11**, 502, 517, 522 (1891).

[3]) v. Pechmann u. Baltzer, Ber. **24**, 3147 (1891).

Die hier besprochenen Substanzen enthalten eine sehr lockere Kohlenstoff - Stickstoffbindung in dem Komplex C:C.N; es gibt im Gegensatz zu diesen auch solche mit sehr fester Bindung, wie z. B. Anilin; und zwischen diesen Extremen stehen Mittelglieder, genau so wie es sehr leicht verseifbare, normal verseifbare und äußerst schwierig verseifbare Säureamide gibt.

Die an den oben besprochenen Beispielen nachgewiesene Gesetzmäßigkeit darf man also nicht allzuweit verallgemeinern. Wie beschränkt der Giltigkeitsbereich solcher Erfahrungssätze oft ist, sieht man recht deutlich z. B. an der überraschend leicht und glatt verlaufenden Reaktion[1]):

$$(C_6H_5)_2CH.NH.NH_2 + 2\,HCl = (C_6H_5)_2CHCl + N_2H_4.HCl.$$

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Darapsky, dies. Journ. [2] 67, 120 (1903).

# Über Gaylussit und ein zweites Doppelsalz von Calcium- und Natriumcarbonat;

von

**O. Bütschli,**

Prof. der Zoologie in Heidelberg.

Gelegentliche Beobachtungen über die Einwirkung starker Kalilauge auf die aus kohlensaurem Kalk (Calcit) bestehenden Skeletnadeln gewisser tierischer Schwämme hatten mich vor einigen Jahren veranlaßt, dieser Angelegenheit etwas genauer nachzugehen. Dabei ergab sich, daß durch Einwirkung von starker Kalilauge, die $K_2CO_3$ enthält, resp. auch noch in verschiedener anderer Weise, zwei Doppelsalze von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk erhalten werden können, die beide hexagonal kristallisieren. Das eine der Salze (A) besitzt nach meinen Untersuchungen die Formel $2(CaCO_3) + 3(K_2CO_3) + 6H_2O$, das andere (B) die Formel $CaCO_3 + K_2CO_3$.[1])

Es lag mir daher nahe, auch das schon lange bekannte Natronkalkdoppelsalz, den sog. Gaylussit, ein wenig zu studieren, umsomehr, als dieses Doppelsalz neuerdings auch bei Untersuchungen über die Entstehung tierischer Kalkgebilde berücksichtigt wurde, indem man daran dachte, daß ihm oder ähnlichen Doppelsalzen möglicherweise eine gewisse Bedeutung bei diesem Vorgang zukomme. — Den Gaylussit konnte ich leicht auf die beiden folgenden Weisen erhalten: 1. aus ca. 4—5 g $CaCl_2$, die in einer Schale in wenig Wasser gelöst und hierauf mit viel gesättigter Lösung von $Na_2CO_3$ übergossen wurden. Die durchsichtige gallertartige Fällung von amorphem kohlensaurem Kalk wurde bald weißlich und ließ dann Kristalle von Gaylussit, doch auch kleine Sphären von kohlensaurem Kalk erkennen. Mäßiges Umrühren beförderte die Verwandlung des amorphen kohlensauren Kalks in den Gay-

[1]) Siehe hierüber in Verhandl. d. naturh.-mediz. Vereins Heidelberg, N. F. VIII, S. 277—330.

lussit sehr, so daß nach einigen Stunden alles in Gaylussit übergegangen war, auch die anfänglich beigemischten Calcosphäriten ganz verschwunden waren. Die Schale blieb dann noch 24 Stunden stehen. (II).

Weiterhin wurde eine Partie des Kalidoppelsalzes (B) $CaCO_3 + K_2CO_3$ durch 2—3 tägige Behandlung mit gesättigter Lösung von $Na_2CO_3$ in Gaylussit umgewandelt (I). Der gebildete Gaylussit wurde in beiden Fällen einigemale mit Wasser gewaschen, dekantiert, dann sukzessive mit 75 prozent., 95 prozent. und absolutem Alkohol gewaschen und bei 40° gut getrocknet. Die Kristallwasserbestimmung durch Erhitzen, bis die Substanz eben geschmolzen war, ergab bei Präparat I 29,63 % und 29,91 %, bei Präparat II 28,56 %; während eine Probe dieses Präparats, die zwischen Filtrierpapier gut getrocknet und darauf 24 Stunden über Schwefelsäure aufbewahrt war, 29,13 % $H_2O$-Verlust ergab.

Da der berechnete Wassergehalt des Gaylussit 30,39 % beträgt, stimmen also die gefundenen Wassermengen ziemlich gut und die beiden erhaltenen Präparate sind daher, wie auch die mikroskopische Untersuchung zeigt, recht rein.

Der Gaylussit verwittert beim Erhitzen auf 105° rasch und wird ganz trübe. Wird die verwitterte Substanz mit gesättigter Lösung von $Na_2CO_3$ behandelt, so geht sie wieder in Gaylussitkristalle über.

Wurde trockner gefällter kohlensaurer Kalk bei 40° bis 50° mit einer gesättigten Lösung von $Na_2CO_3$ behandelt, so bildete sich kein oder doch nur sehr wenig Gaylussit. Wurde er dagegen mit einem Gemisch von $^1/_2$ Vol. 35 prozent. Natronlauge und $^1/_2$ gesättigter Lösung von $Na_2CO_3$ behandelt, so traten bald schöne Kristalle auf; nach einigen Tagen war der gesamte Kalk in solche Kristalle übergeführt. Sie wurden ebenso wie der Gaylussit ausgewaschen und bei 56° bezw. 40° getrocknet. Diese Kristalle nun sind ganz anders gebaut, als jene des Gaylussits; sie erscheinen meist ähnlich hexagonalen Pyramiden, die durch die Basalflächen abgestumpft sind, dürften jedoch vermutlich rhombisch oder monoklin sein. Im Wasser zersetzen sie sich, unter Abscheidung des kohlensauren Kalks als Kügelchen, verhältnismäßig langsam, ähnlich wie der Gaylussit, der sich in Wasser auch viel langsamer

zersetzt als die beiden Kalidoppelsalze. Dies zweite Doppelsalz (B) von $Na_2CO_3$ und $CaCO_3$ wurde zweimal dargestellt (I und II). Die genauere Untersuchung ergab jedoch, daß das Präparat I nicht rein war, sondern Gaylussit beigemischt enthielt. Dies geht leicht daraus hervor, daß das Salz B beim Erhitzen auf 105° gar nicht verwittert, sondern völlig unverändert bleibt, während die Gaylussitkristalle, wie bemerkt, trüb und undurchsichtig werden. Auf diese Weise ließ sich leicht feststellen, daß dem Präparat I ziemlich viel Gaylussit beigemischt war.

Das Präparat II ergab sich dagegen bei der mikroskopischen Untersuchung einheitlich, ohne Beimischung von Gaylussit, und erlitt auch beim Erhitzen auf 105° keinen Wasserverlust. Insofern aber erwies sich auch dieses Präparat als nicht ganz rein, da die sehr gut ausgebildeten Kristalle ziemlich häufig Partikelchen von kohlensaurem Kalk einschlossen, welche sie bei ihrem Wachstum aufgenommen hatten. Die Untersuchung dieses Präparats (B II) ergab folgendes.

Beim Erhitzen auf ca. 400° betrug der Wasserverlust 14,45 % und 14,51 % (Mittel = 14,48 %); hierauf bis grade zum Schmelzen erhitzt, erhöhte sich der Verlust auf 15,13 % bezw. 14,87 % (M. = 15,00 %). Bei raschem Erhitzen dekrepitierte das Salz etwas. Der gefundene Wasserverlust entspräche der Verbindung $Na_2CO_3 + CaCO_3 + 2H_2O$, welche erfordert:

| | |
|---|---|
| $Na_2CO_3$ | = 43,80 |
| $CaCO_3$ | = 41,32 |
| $H_2O$ | = 14,88 |
| | 100,00 |

Zwei Proben des Salzes wurden hierauf durch mehrstündiges Kochen mit ziemlich viel Wasser zersetzt und der nicht gelöste kohlensaure Kalk als CaO gewogen, woraus sich der Gehalt an $CaCO_3$ berechnete zu 43,67 bezw. 44,46 % (M. = 44,06 %).

Dieser beträchtliche Mehrbetrag des gefundenen $Ca.CO_3$ gegenüber der Forderung der Formel dürfte sich wohl auf die oben erwähnte Verunreinigung durch eingeschlossene Partikelchen des kohlensauren Kalks, der zur Darstellung diente, zurückführen lassen. Bei der ersten Analyse wurde auch das

in Lösung gegangene $Na_2CO_3$ nach Ansäuerung mit Salzsäure und Eindampfen als NaCl gewogen, woraus sich ein Gehalt an $Na_2CO_3$ von 42,47 % berechnete. Die Gesamtanalyse hätte demnach ergeben:

| | | |
|---|---|---|
| $Na_2CO_3$ = | 42,47 | |
| $CaCO_3$ = | 44,06 | |
| $H_2O$ = | 14,48 | (Verlust bei 400°) |
| | 101,01 | |

Der Mehrbetrag dürfte wohl wesentlich dem Umstand zuzuschreiben sein, daß mir zum längeren Kochen des Salzes mit Wasser keine geeigneten Metallgefäße zu Gebote standen und daher der für $Na_2CO_3$ gefundene Betrag etwas zu hoch ausfiel.

Da sowohl der Gaylussit, als auch das Kalidoppelsalz A bei Behandlung von amorphem kohlensaurem Kalk mit größeren Mengen gesättigter Lösungen der entsprechenden Alkalicarbonate bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch und in größerer Menge bilden, so schien es mir nicht ohne Interesse, gewisse Abscheidungen von $CaCO_3$ in der Organismen- und Anorganismenwelt auf ihr Verhalten gegen gesättigte Lösung von $Na_2CO_3$ zu prüfen.

A. Kelly[1]) hat 1900 auf Grund des spezifischen Gewichts und der optischen Eigenschaften angegeben, daß der kohlensaure Kalk im Panzer des Flußkrebses, des Hummers, sowie des Myriopoden (Tausendfuß) *Julus* in amorphem Zustand vorhanden sei. Ich habe neuerdings diese Ansicht bestätigt, indem ich nachwies, daß die eigentümlichen Kristalle, welche zuerst Biedermann[2]) bei Behandlung von Hummerpanzer mit Wasser bei niederer Temperatur entstehen sah, $CaCO_3 + 6H_2O$ sind, und daß diese Kristalle auch aus getrocknetem amorphem kohlensaurem Kalk bei niederer Temperatur im Wasser entstehen.

Die Behandlung des Krebs- und Juluspanzers mit gesättigter Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur ergab denn auch, daß hierbei Gaylussit sofort massenhaft entsteht, sowohl im Umkreis der Panzerstücke, als im Panzergewebe selbst. Es unterliegt keinem Zweifel, daß der kohlensaure Kalk

---

[1]) Jenaische Zeitschrift f. Naturw. 35, 429 ff.
[2]) Biologisches Centralbl. 21, 334 (1901).

dieser Panzer in relativ kurzer Zeit völlig in das Doppelsalz übergeführt wird.

Fein pulverisierte Hühnereischale dagegen ergab nach 36 stündiger Behandlung nur eine mäßige Zahl ziemlich gut ausgebildeter Kristalle. Hieraus dürfte mit Sicherheit hervorgehen, daß der kohlensaure Kalk der Schale kristallinisch ist, wie dies ja auch die Untersuchungen von Kelly und Meigen ergaben, nach denen es sich um Calcit handelt. — Kalknadeln des Schwammes *Leucandra aspera* hatten nach 36 stündiger Behandlung mit der Lösung etwa so viel Gaylussit gebildet, wie die Hühnereischale. Die früheren Untersuchungen dieser Nadeln (besonders von v. Ebner) haben sicher erwiesen, daß sie aus Calcit bestehen.

Fein pulverisierter Aragonit von Bilin ergab nach 36 Stunden ziemlich reichliche Bildung von gut ausgebildeten Kristallen, wogegen isländischer Doppelspat unter den gleichen Verhältnissen nur wenige vereinzelte Kristalle auffinden ließ. Jedenfalls war die Gaylussitbildung aus isländischem Doppelspat unter den geprüften Kalkprodukten die geringste.

Nicht ohne Interesse ist die leichte Überführbarkeit der Doppelsalze von Na und K ineinander. Behandelt man die Kalidoppelsalze A oder B mit gesättigter Lösung von $Na_2CO_3$, so werden sie rasch aufgezehrt, während sich in der umgebenden Lösung Gaylussit abscheidet. — Umgekehrt werden die beiden Natrondoppelsalze A und B bei Behandlung mit gesättigter Lösung von $K_2CO_3$ sofort aufgezehrt und in die hexagonalen Plättchen des Kalidoppelsalzes A übergeführt. Darnach hängt die Bildung des Kalidoppelsalzes (A) oder des Na-Doppelsalzes (A = Gaylussit) von dem quantitativen Überwiegen des $K_2CO_3$ oder $Na_2CO_3$ ab.



